



# MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN

Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes

## DISSERTATION

Vergleich der chemischen CO<sub>2</sub>-Absorption in einer Packungskolonne und einem Sprühturm

vorgelegt von

*Dipl.-Ing. Martin Koller*

zur

Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der montanistischen Wissenschaften**

**(Dr. mont.)**

Erstbetreuer: Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing. Dr. techn. Josef Draxler  
Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes  
Montanuniversität Leoben

Zweitbetreuer: Univ.Prof.Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer  
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
Technische Universität Graz

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Graz, Jänner 2018

---

DI Martin Koller

## Danksagung

Dieser Platz ist dafür vorgesehen, den Personen und Institutionen in meiner Umgebung zu danken, ohne die diese Arbeit wohl nicht zum Abschluss geführt hätte. Bei einer Doktorarbeit, an der neun Jahre gefeilt wird, kreuzen viele Unterstützer, Mitstreiter und Freunde den Weg, bei denen ich mich nun bedanken möchte.

Allen voran gilt mein Dank meinem Doktorvater Professor Josef Draxler der Montanuniversität Leoben. Lieber Sepp, ich danke Dir für deine Unterstützung, konstruktiven Kritiken und manchmal auch dringend benötigten Motivationsschüben, um die Arbeit in die richtige Richtung weiter voranzutreiben!

Ich danke auch Professor Matthäus Siebenhofer der Technischen Universität Graz, für die Zweitbetreuung dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch beim Team des Instituts „Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes“ der Montanuni Leoben, vor allem für die Unterstützung bei der Planung, beim Aufbau und bei der Hilfestellung bezüglich der Sprühwäscher-versuchsanlage im Technikum des Instituts. Namentlich erwähnen möchte ich hier die Technikums-Gruppe um Mark Read, welche immer Zeit gefunden hat, bei einer guten Tasse Kaffee über Versuchsergebnisse und Optimierungspotentiale der Anlage zu diskutieren. Danke für Eure Unterstützung!

Die zweite Versuchsanlage, welche am EVN Kraftwerksstandort Dürnrrohr installiert und betrieben wurde, wäre nicht möglich gewesen, ohne die tatkräftige Mithilfe der Kraftwerksmannschaft, wobei ich hier Dr. Gerald Kinger und Ludwig Sass speziell hervorheben möchte. Die langen Diskussionen bezüglich des bestmöglichen Anlagendesigns, das Herzblut, welches in den CO<sub>2</sub>SEPPL gesteckt wurde und natürlich die technische Hilfestellung, wenn Not am Mann war, haben unser sogenanntes „Baby“ erst möglich gemacht. Auch der willkommene fachliche Meinungsaustausch und das langjährige Interesse an diesem Projekt ist nicht selbstverständlich, und dafür möchte ich mich hier nochmals herzlichst bedanken.

Als ich 2008 diese Arbeit gestartet habe, hieß die Firma, in der ich eingestellt war, noch „Austrian Energy & Environment“. Nach dem Konkurs 2010, und der Übernahme von ANDRITZ AG, hießen wir plötzlich „ANDRITZ Energy & Environment“, und 2015 gab es nochmals die Vollintegration, wodurch wir heute unter dem Namen „ANDRITZ AG“ firmieren. Trotz dieser turbulenten Zeiten war von Seiten der Firma immer die Unterstützung für diese Arbeit gegeben, sei es durch die Fortführung des Forschungsthemas oder die ermöglichte Freizeit, wenn notwendige universitäre Formalitäten oder Prüfungen zu erledigen waren. Für diese Art der Unterstützung möchte ich meinen Dank aussprechen, aber im Besonderen Dr. Günter Gronald und Dr. Thomas Gurker hervorheben. Neben fruchtbaren fachlichen Diskussionen die Arbeit betreffend, wurde mir durch Erzählungen der Erfahrungen beim Verfassen ihrer Doktorarbeit anschaulich vor Augen geführt, dass es offensichtlich ganz normal ist, sich während der Dissertationszeit öfter mal die Frage zu stellen: „Warum tu‘ ich mir das überhaupt an?“. Aber auch deren Beteuerungen, dass „am Ende alles gut wird“, halfen mir, mich immer wieder zu motivieren und die Dissertati-

on neben der alltäglichen Arbeit in der Firma abzuschließen. Ich kann Euch dafür gar nicht genug danken, und hoffe, wir haben noch lange die Möglichkeit, zusammenzuarbeiten.

Auch wenn ich die Arbeit alleine schreiben musste, so haben mir bei der technischen Umsetzung bei den Pilotanlagen und den Versuchen viele Kollegen geholfen, welche im Zuge von Projekt-, Bachelor-, Master- und Doktorarbeiten ebenfalls zum Gelingen dieser Abschlussarbeit beigetragen haben. Da es sich dabei um annähernd 15 Personen unterschiedlicher Universitäten handelt, bitte ich um Verzeihung, hier nicht alle zu erwähnen und exemplarisch Dr. Sebastian Posch und Dr. Markus Rabensteiner herauszugreifen. Sebastian und Markus, ich danke Euch für Eure unermüdliche Unterstützung, die hohe Einsatzbereitschaft und dem „Mitfiebern“, wenn es darum ging, etwas Neues auszuprobieren! Und natürlich dem „Mitleiden“, wenn nicht immer alles so funktionierte, wie man sich das am Anfang vorgestellt hat.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung, die sie mir in meinem bisherigen Leben zukommen haben lassen. Auch ihr Glaube, dass ich die Arbeit nach so langer Zeit doch noch zu einem Ende bringen werde, hat mir stets geholfen, nicht aufzugeben und mich zwischen Berufsalltag und Familienleben hinzusetzen und weiterzuschreiben.

Nun bin ich beinahe am Ende meiner Danksagung angelangt, und habe bisher noch kein Wort über die Person verloren, die wohl am meisten für das Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, meine Frau Marianne. Schon während des Diplomstudiums war sie stets eine treibende Kraft, ohne die sich vieles lange hinausgezögert hätte. Auch im Zuge des Verfassens der Doktorarbeit hat sie mit ihrem Organisationstalent, als kompetenter Gesprächspartner aber vor allem durch ihre mitfühlende Art das ihre dazu beigetragen, dass dieses Projekt weiter vorangetrieben wurde. Zusätzlich wurden vor vier Jahren unsere drei Kinder geboren, wodurch zu Hause freie Zeit Mangelware wurde. Vor allem in einem Haushalt mit Drillingen ist es sehr schwierig, ein paar Stunden am Stück für die Weiterarbeit an einer Doktorarbeit zu bekommen. Ohne die Unterstützung meiner Frau diesbezüglich, wäre es nicht möglich gewesen, diese Arbeit abzuschließen. Auch ihr Verständnis, wenn bis in die Nacht gearbeitet werden musste oder ich das Wochenende auf der Universität verbracht habe, kann man gar nicht hoch genug bewerten, und dafür möchte ich meine große Dankbarkeit ausdrücken.

Marianne, diese Arbeit ist Dir und unseren Kindern gewidmet! Ich kann mir keine bessere Ehefrau, Mutter und Partnerin vorstellen, und freue mich nach diesem Abschluss darauf, nun endlich wieder mehr Zeit gemeinsam als Familie verbringen zu können.

## Kurzfassung

Neben der Einsparung im Energieverbrauch, dem Umstieg auf erneuerbare Energiequellen und die Effizienzsteigerungen in allen energieintensiven Bereichen, gilt die Abscheidung von Kohlendioxid (Carbon Capture and Storage, kurz CCS) als eine der vielversprechendsten Zukunftstechnologien, um die Emission von Treibhausgasen zu minimieren. Eine dieser Dekarbonisierungsverfahren wird Post Combustion Capture genannt, da die Abtrennung des Kohlendioxids nach dem Verbrennungsvorgang stattfindet. Dabei wird ein geeignetes Waschmedium mit dem Rohgas in einen Kontaktapparat eingebracht, wodurch das CO<sub>2</sub> im Waschmedium gebunden wird und in einem Regenerationsschritt wieder befreit werden kann. Das so erhaltene reine CO<sub>2</sub> kann anschließend einer weiteren Verwendung oder der dauerhaften unterirdischen Speicherung zugeführt werden. Das regenerierte Medium wird anschließend wieder in den Abscheideapparat geleitet.

In dieser Arbeit wurde die Eignung zweier unterschiedlicher Absorptionsapparate mit dem Absorptionsmittel Monoethanolamin (MEA) untersucht: ein Sprühwäscher und eine Packungskolonie. Zu diesem Zweck wurde im Technikum der Montanuniversität Leoben eine Sprühwäscher-versuchsanlage inklusive Desorptionseinheit aufgebaut. Gleichzeitig wurde am EVN-Kraftwerksstandort Dürnrohr eine Testanlage mit einer Packungskolonie errichtet. Bei beiden Anlagen wurden zahlreiche Versuche zur Charakterisierung des Abscheideverhaltens in diesen unterschiedlichen Absorptionsapparaten durchgeführt. Parallel dazu wurde ein mathematisches Modell in Matlab® erstellt, mit dem stoffliche, chemische und hydraulische Parameter des Abscheideprozesses berechnet werden können.

Bei beiden Versuchsanlagen wurden umfangreiche Parameterstudien durchgeführt, welche in zahlreichen Veröffentlichungen publiziert wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind gut mit Literaturwerten größerer Versuchsanlagen vergleichbar, was die Aussagekraft der Daten speziell der Packungskolonie erhöht. Für den Sprühwäscher gibt es bis dato keine Anlage, welche bezüglich der Dimensionierung und Prozessdurchführung mit der Anlage in Leoben vergleichbar wäre. Die Ergebnisse zeigen allerdings eine grundsätzliche Eignung eines Sprühwäschers für die CO<sub>2</sub> Abscheidung. Die Ergebnisse des Modells konnten mit den Versuchsergebnissen und Literaturwerten validiert werden und zeigten eine gute Übereinstimmung.

## Abstract

Besides saving energy consumption, switching to renewable sources of energy, and increasing efficiency in all energy-intensive industries, Carbon Capture and Storage (CCS) is one of the most promising future technology to minimize the emission of greenhouse gases. One of these decarbonization processes is called post-combustion capture, since the separation of the carbon dioxide takes place after the combustion process. A suitable washing medium is introduced together with the raw gas into a contact apparatus, whereby the  $\text{CO}_2$  is bound in the washing medium and can be freed again in a regeneration step. The pure  $\text{CO}_2$  obtained in this way can subsequently be fed to a further use or to permanent underground storage. The regenerated medium is then returned to the separation apparatus.

In this work, the suitability of two different absorption devices was investigated with the common absorption medium Monoethanolamine (MEA): a spray scrubber and a packed column. For this purpose, a spray scrubber test facility, including a desorption unit, was constructed in the technical laboratory of the Montan Universitaet of Leoben. At the same time, a test facility with a packed column was built at the hard coal fired EVN power plant in Dürnröhr. In both plants, numerous trials were made to characterize the separation behavior in these different absorption devices. In parallel, a mathematical model was developed in Matlab®, which can be used to calculate the material, chemical and hydraulic parameters of the absorption process.

Extensive parameter studies were carried out at both experimental facilities, which were published in numerous publications. The results of these investigations are well comparable to the literature values of larger experimental plants, which show the suitability of the data especially of the packing column. Up to now, there is no plant for the spray scrubber which would be comparable with the plant in Leoben with respect to dimensioning and process design. However, the results show a basic suitability for a spray scrubber for  $\text{CO}_2$  separation. The results of the model could be validated with the test results and literature values and showed a good agreement.

# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen

<i>Abkürzungen</i>	<i>Beschreibung</i>
ARPA-E	Advanced Research Projects Agency – Energy
ARRA	American Recovery and Reinvestment Act
BAU	Business-as-usual
Bio-CCS/BECCS	Bioenergy Carbon Capture and Storage
CCC	Cryogenic Carbon Capture
CCS	Carbon Capture and Storage
CEPA	Canadian Environmental Protection Act
CfD	Contract for Difference
CFD	Computational Fluid Dynamics
CO <sub>2</sub> SEPPL	CO <sub>2</sub> Separation Plant
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
deion.	deionisiert
DIN	Deutsche Industrienorm
DoE	Department of Energy
EEPR	European Energy Programme for Recovery
EITE	energy-intensive and trade-exposed
EMR	Energy Market Reform
e-NRTL	electrolyte-Non Random Two Liquid
EOR	Enhanced Oil Recovery
EPA	Environmental Protection Agency
EPS	Emissions Performance Standard
ETS	Emissions Trading System
EVU	Elektrizitätsversorgungsunternehmen
FP7	Framework Program 7
FU	Frequenzumrichter
GCCSI	Global CCS Institute
GDP	Gross Domestic Product
GuD	Gas und Dampf
GUI	Graphical User Interface
HETP	Height Equivalent to one Theoretical Plate

HSE	Health, Safety, Environment
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISO	Information Security Officer
KW	Kraftwerk
L/G	Liquid to Gas
MEA	Monoethanolamin ( $C_2H_7NO$ )
MEACOO <sup>-</sup>	Monoethanolamincarbat ( $C_2H_6NOCOO^-$ )
MEAH <sup>+</sup>	Protoniertes Monoethanolamin ( $C_2H_7NOH^+$ )
MGGRA	Midwest Greenhouse Gas Reduction Accord
MW	Megawatt
NA2050	North America 2050
NER300	New Entrants Reserve fund
NGCC	Natural Gas Combined Cycle
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NTNU	Norwegian University of Science and Technology
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
PCC	Post Carbon Capture
PIP	Piperazin ( $C_4H_{10}N_2$ )
RFCS	Research Fund for Coal and Steel
RGGI	Regional Greenhouse Gas Initiative
ROAD	Rotterdam Capture and Storage Demonstration Project
RSP	Raschig SuperPak
SCCS	Scottish CCS
TCI	Tufts Climate Initiative
THG	Treibhausgas
TU	Technische Universität
UNIQUAC	Universal Quasichemical
VLE	Vapor Liquid Equilibrium
WCI	Western Climate Initiative
WW	Wasserwäsche

## Mathematische Symbole (griechisch)

<i>Symbol</i>	<i>Beschreibung</i>	<i>Einheit</i>
$\alpha$	CO <sub>2</sub> Beladung	mol <sub>CO2</sub> /mol <sub>Amin</sub>
$\Delta$	Delta (Differenz-)	-
$\varepsilon$	Lückengrad	-
$\eta$	Dynamische Viskosität	mPa s oder Pa s
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/m K
$\nu$	Kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Oberflächenspannung	mN/m
$\varphi$	Relative Feuchte	%rF
$\psi$	Widerstandskoeffizient	-
$\tau$	Zeit	s
$\Theta$	Hilfsparameter	-

## Mathematische Symbole (lateinisch)

<i>Symbol</i>	<i>Beschreibung</i>	<i>Einheit</i>
a	Spezifische Oberfläche	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
A	Oberfläche	m <sup>2</sup>
A12, B12, C12	Parameter (Henry-Konstante)	-
anz	Anzahl	-
AP1 ... AP7	Antoine Parameter 1 - 7	-
Ar	Archimedes Zahl	-
b	Anzahl der basischen Amingruppen	-
B	Betriebs-	-
C	Packungsparameter	-
C1	Hilfsfaktor für die hydraulische Berechnung	-
Cf	Capacity Factor	-
CK	Gleichgewichtskonstante	mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> oder mol/l
cp	spezifische Wärmekapazität	kJ/kg K
d	Durchmesser	m
e	Parameter (lineare Korrelation)	-
Eu	Euler Zahl	-

F	Kraft	kg m/s <sup>2</sup>
f	Korrekturfaktor	-
FF	F-Faktor	Pa <sup>0,5</sup>
Fo	Fourier Zahl	-
Fr	Froude Zahl	-
g	Erdbeschleunigung	9,81 m/s <sup>2</sup>
Gas	Gasvolumenstrom	Bm <sup>3</sup> /h
H	Höhe	m
h	Hold Up	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> oder %
HKP1 ... HKP4	Parameter (Henry-Konstante) 1 - 4	-
i	Variable	-
K	Henry-Konstante	Pa m <sup>3</sup> /mol
k	Parameter (lineare Korrelation)	-
Liq	Flüssigkeitsvolumenstrom	m <sup>3</sup> /h
LG	Liquid to Gas Ratio	l/Bm <sup>3</sup>
M	molare Konzentration	mol/l
m	molale Konzentration	mol/kg
mass	Masse	kg
mäss	Massenstrom	kg/h
MM	molare Masse	g/mol
mol	Stoffmenge	mol
n	Parameter (hydraul. Packungsberechnung)	-
N	Norm-	-
p	Druck	Pa
P1 ... P4	Parameter (Gleichgewichtskonstante)	-
Q	Querschnittsfläche	m <sup>2</sup>
R	Reaktion	-
Re	Reynoldszahl	-
SC	Sutherland Konstante	-
SD	Schichtdicke (Rieselfilm)	m
SF	System- oder Schaumfaktor	-
T	Temperatur	K
t	Temperatur	°C
u	Berieselungsdichte	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h

U	dimensionslose Tropfengeschwindigkeit	-
v	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /h
W	Wandfaktor	-
WP1 ... WP7	Weiland Parameter 1 – 7	-
WW	Wandwasser	%
x	Stoffmengenanteil	mol/mol

### Indizes

<i>Index</i>	<i>Beschreibung</i>
<S	unter Loading point
0	Referenzzustand
32	Sauter (-durchmesser)
Amin	Amin
äq	äquivalent
auf	Auftriebs (-kraft)
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O
CO <sub>2</sub> ,MEA	CO <sub>2</sub> in MEA
CO <sub>2</sub> ,MEA,Lsg	CO <sub>2</sub> in MEA-Lösung
D	Düse
dry	trocken
exp	expected
Fl	Flooding Point
G	Gas
Gas,H <sub>2</sub> O	Gas in H <sub>2</sub> O
h	hydraulisch
H,pc	Henry (-konstante)
i	Variable
in	Eintritt (Inlet)
Kol	Kolonne
korr	korrigiert
L	Liquid

lam	laminar
Lsg	Lösung
m	molal
M	molar
MEA	Monoethanolamin
MEA,Lsg	MEA-Lösung
mod	Modell
N	Normzustand
N <sub>2</sub> O,H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O in H <sub>2</sub> O
N <sub>2</sub> O,MEA	N <sub>2</sub> O in MEA
N <sub>2</sub> O,MEA/H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O in MEA-Lösung
new	neu
p	Partikel
rel	relativ
S	Loading Point
sep	separated
sol	solubility
Spray	Tropfenregime
t	Temperatur
Tab	tabelliert
Tr	Tropfen
turb	turbulent
W	Wasser
w,20	H <sub>2</sub> O bei 20 °C
w,t	H <sub>2</sub> O bei vorgegebener Temperatur
wet	nass
wt	Massenprozent
WW	Wandwasser

# Inhaltsverzeichnis

<b>Eidesstattliche Erklärung</b> .....	<b>II</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>III</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>V</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>VI</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 <i>Hintergrund</i> .....	2
1.1.1 Treibhauseffekt .....	5
1.1.2 Folgen des Treibhauseffekts .....	8
1.2 <i>Globale CCS Aktivitäten</i> .....	14
1.2.1 CCS Status weltweit .....	14
1.2.2 IPCC Bericht .....	18
1.2.3 Rahmenbedingungen in den Regionen .....	19
1.3 <i>Zielsetzung</i> .....	30
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>31</b>
2.1 <i>Absorption</i> .....	31
2.1.1 Physikalische Absorption.....	31
2.1.2 Chemische Absorption.....	31
2.2 <i>Apparatetechnik</i> .....	33
2.2.1 Füllkörperkolonne .....	33
2.2.2 Packungskolonne.....	35
2.2.3 Sprühwäscher .....	35
2.2.4 Kolonneneinbauten.....	37
2.3 <i>MATLAB®-Programmierung</i> .....	42
<b>3 Stand der Technik</b> .....	<b>44</b>
3.1 <i>Post Combustion Verfahren</i> .....	44
3.2 <i>Oxyfuel Verfahren</i> .....	46
3.3 <i>IGCC Verfahren</i> .....	47
3.4 <i>Carbonate Looping</i> .....	48
3.5 <i>Chemical Looping</i> .....	49
3.6 <i>Membranverfahren</i> .....	50
3.7 <i>Kryogene Verfahren</i> .....	50
3.8 <i>Andere Verfahren</i> .....	51

<b>4</b>	<b>Versuchsanlagen.....</b>	<b>52</b>
4.1	<i>Sprühwäscher.....</i>	52
4.1.1	Prozessbeschreibung .....	53
4.1.2	Technische Daten.....	54
4.2	<i>Packungskolonne.....</i>	56
4.2.1	Prozessbeschreibung .....	57
4.2.2	Technische Daten.....	59
<b>5</b>	<b>Versuchsergebnisse .....</b>	<b>61</b>
5.1	<i>Analyse der Beladung.....</i>	61
5.1.1	Probenvorbereitung .....	61
5.1.2	Variante 1: Titrationskurven.....	63
5.1.3	Variante 2: HCl-Titration .....	70
5.1.4	Variante 3: BaCl <sub>2</sub> -Methode .....	73
5.1.5	Variantenauswahl .....	75
5.2	<i>Ergebnisse Sprühwäscher .....</i>	76
5.2.1	Versuch 1: 15 % CO <sub>2</sub> .....	78
5.2.2	Versuch 2: 6 % CO <sub>2</sub> .....	81
5.2.3	Zusammenfassung Sprühwäscherexperimente .....	85
5.3	<i>Ergebnisse Packungskolonne .....</i>	86
5.3.1	Variation L/G Verhältnis .....	87
5.3.2	Variation Desorberdruck .....	90
5.3.3	Variation Abscheiderate.....	92
5.3.4	Variation CO <sub>2</sub> Gehalt im Rauchgas .....	93
5.3.5	Variation Absorberhöhe .....	95
5.3.6	Variation Eintrittstemperaturen .....	97
5.3.7	Variation F-Faktor .....	100
5.3.8	Zusammenfassung Packungskolonnenergebnisse .....	102
<b>6</b>	<b>Modell.....</b>	<b>103</b>
6.1	<i>Berechnen der Stoffparameter.....</i>	103
6.1.1	Gas .....	103
6.1.2	Flüssigkeit.....	106
6.2	<i>Berechnen der chemischen Parameter.....</i>	112
6.2.1	Henry Koeffizient.....	112
6.2.2	Gleichgewichtskonstanten .....	114
6.3	<i>Berechnen der hydraulischen Parameter .....</i>	116
6.3.1	Packungskolonne.....	116
6.3.2	Sprühwäscher .....	124

<b>7</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>132</b>
7.1	<i>Modellaufbau</i>	132
7.2	<i>Benutzeroberfläche Modell</i>	133
7.2.1	Main Sheet	133
7.2.2	Absorber Input Sheet	134
7.2.3	Absorber Fluid Sheet	136
7.2.4	Spray Input Sheet	137
7.2.5	Spray Fluid Sheet	138
7.2.6	Thermodynamic Sheet	139
<b>8</b>	<b>Diskussion</b>	<b>143</b>
8.1	<i>Validierung der chemischen Berechnungen</i>	143
8.1.1	Gleichgewichtskurve	143
8.1.2	Spezieszusammensetzung	144
8.2	<i>Validierung der hydraulischen Berechnungen</i>	145
8.2.1	Packungswäscher	145
8.2.2	Sprühwäscher	146
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>148</b>
9.1	<i>Ausblick</i>	149
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>
<b>11</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>157</b>
<b>12</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>160</b>
<b>13</b>	<b>Liste der Veröffentlichungen</b>	<b>161</b>
13.1	<i>Konferenzen</i>	161
13.2	<i>Journale</i>	162
13.3	<i>Fachbeiträge</i>	162

# 1 Einleitung

Die Klimaberichte der vergangenen Jahre deuten auf eine globale Erwärmung hin. Die Folgen des weltweiten Temperaturanstiegs sind nach diversen Studien besorgniserregend und bisher nur zu einem Teil absehbar. Die Zunahme wetterbedingter Naturkatastrophen, das Abschmelzen der Gletscher und Polregionen, der Anstieg des Meeresspiegels und die Reduzierung der Biodiversität sind nur einige der Konsequenzen einer Zunahme der Temperatur.

Als Grund dieses Prozesses wird ein Ansteigen sogenannter Treibhausgase aufgezeigt. Treibhausgase sind ein Sammelbegriff für klimarelevante Luftbestandteile, welche zum Treibhauseffekt beitragen. Der Ursprung der Treibhausgase kann natürlich, als auch anthropogen sein, wobei in erster Linie Industrie, Verkehr und Wohnen als Quelle genannt werden.

Die Reduktion dieser Gase wird auf mehreren Wegen versucht. Im Industrie- und Elektrizitätsbereich bietet sich der so genannte „Carbon Capture“ Prozess an, bei dem aus dem Abgas des vorangegangenen Prozesses (Kraftwerke, Stahl- oder Zementindustrie ...) Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) auf verschiedene Arten entfernt wird. Das konzentrierte  $\text{CO}_2$  kann dann einer weiteren Verwertung zugeführt werden (z.B.: Enhanced Oil Recovery, biotechnologische Prozesse, Power-to-Gas ...) oder unterirdisch in geeigneten Speichern gelagert werden.

Eine dieser Abscheidetechnologien nennt sich „Post Combustion Capture (PCC)“. Dabei wird das durch den Industrieprozess entstehende Abgas durch einen geeigneten Apparat geleitet, welcher spezifisch  $\text{CO}_2$  aus dem Gasstrom entfernt. Wird das mittels eines flüssigen Mediums gemacht, sprechen wir von  $\text{CO}_2$ -Wäsche. Der verwendete Apparat ist in diesem Fall meistens eine Füllkörper- oder Packungskolonne, da mit den richtigen Einbauten in der Kolonne eine ausreichende Trennstufenanzahl für die Abscheidung von  $\text{CO}_2$  erreicht werden kann. Eine Alternative stellt der konventionelle Sprühwäscher dar. Durch die riesigen Mengen, welche in diesen PCC Anlagen behandelt werden müssen, gelangt man bei Füllkörper- und Packungskolonnen recht bald an die Belastungsgrenzen. Sprühwäscher sind für höhere Belastungen besser geeignet, und könnten für den vorliegenden Fall eine gute Alternative sein.

Vor diesem Hintergrund wird in der vorliegenden Arbeit die Eignung zweier Apparatetypen (Packungskolonne und Sprühwäscher) für die  $\text{CO}_2$ -Abscheidung untersucht und beurteilt. Zu diesem Zweck wird am EVN-Kraftwerksstandort Dürnröhr eine gepackte Versuchsanlage aufgebaut, in welcher ein kleiner Teilstrom des Steinkohleblocks mit unterschiedlichen Absorptionsmedien gewaschen wird. Durch die industriellen Maßstäbe (in Bezug auf die Abscheidehöhe) können Prozessparameter eingehalten werden, mit welchen ein Full-Scale Projekt ebenfalls betrieben werden würde. Daher können die erzielten Ergebnisse durchaus als realitätsnah verstanden werden, was manchmal bei Versuchsanlagen nur bedingt der Fall ist. Als Nachweis der realistischen Versuchsergebnisse dienen Vergleiche mit Prozesssimulationen und empirische Daten größerer Anlagen.

Wie schon erwähnt, werden auch Versuche mit einem Sprühwäscher durchgeführt. Diese Anlage befindet sich auf der Montanuniversität Leoben und wurde ursprünglich für  $\text{SO}_2$ -Abscheidung

mit Meerwasser verwendet. Der Versuchsanlage werden einige Komponenten (Desorberkolonne, Wärmeüberträger, Pumpen, Messtechnik ...) hinzugefügt, um sie auch für CO<sub>2</sub>-Abscheidung einsatzbereit zu machen.

Zusätzlich wird ein mathematisches Modell der Abscheideeinheiten erstellt, welches ein Adaptieren der Technologie für verschiedene Anlagengrößen erlauben soll. Nachdem die hydraulischen und chemischen Vorgänge während des Abscheidevorganges als sehr komplex bezeichnet werden dürfen, ist ein sehr mächtiges Mathematiktool notwendig. Für diesen Zweck wird Matlab® von Mathworks verwendet, das ein numerisches Problemlösungstool darstellt. Es ist mit Matlab® auch möglich, eine GUI (Graphical User Interface) zu erstellen, was die Benutzerfreundlichkeit des erstellten Codes erheblich verbessert. Die Erstellung einer geeigneten GUI ist ebenfalls Thema dieser Dissertation. Auch wenn nicht der gesamte Abscheideprozess mittels Matlab® abgebildet wird, gibt der in dieser Doktorarbeit erstellte Code die Möglichkeit der hydraulischen Berechnung beider Abscheideapparate, sowie die Berechnung der chemischen Gleichgewichtszusammensetzung der beteiligten Spezies.

## 1.1 *Hintergrund*

Die wissenschaftliche Fachwelt ist sich weitestgehend einig (Cook et al., 2016), dass der vermehrte Ausstoß klimarelevanter Gase, so genannter Treibhausgase (THG), unter anderem zu einer Erhöhung der globalen Temperatur führt. Diese Annahme wird durch eine Vielzahl internationaler Studien und weltweiter Beobachtungen unterstützt, die einen Zusammenhang zwischen dem Ausstoß von CO<sub>2</sub> (oder anderen THGs) und der globalen Erwärmung mit einer an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit darstellen können (IPCC, 2013; IEA, 2015).

Seit der industriellen Revolution werden fossile Brennstoffe vermehrt genutzt, und dementsprechend Treibhausgase emittiert. Wie in Abbildung 1-2 ersichtlich, ist der THG Ausstoß seit den 1950er Jahren drastisch angestiegen. Trotz der schon heute ersichtlichen Folgen der Erderwärmung (Dürren, Überschwemmungen, Stürme, Artensterben ...) geht die wissenschaftliche Welt davon aus, dass eine Temperaturerhöhung von maximal 2 °C mit einem überschaubaren Aufwand akzeptiert werden kann (siehe Abbildung 1-1).

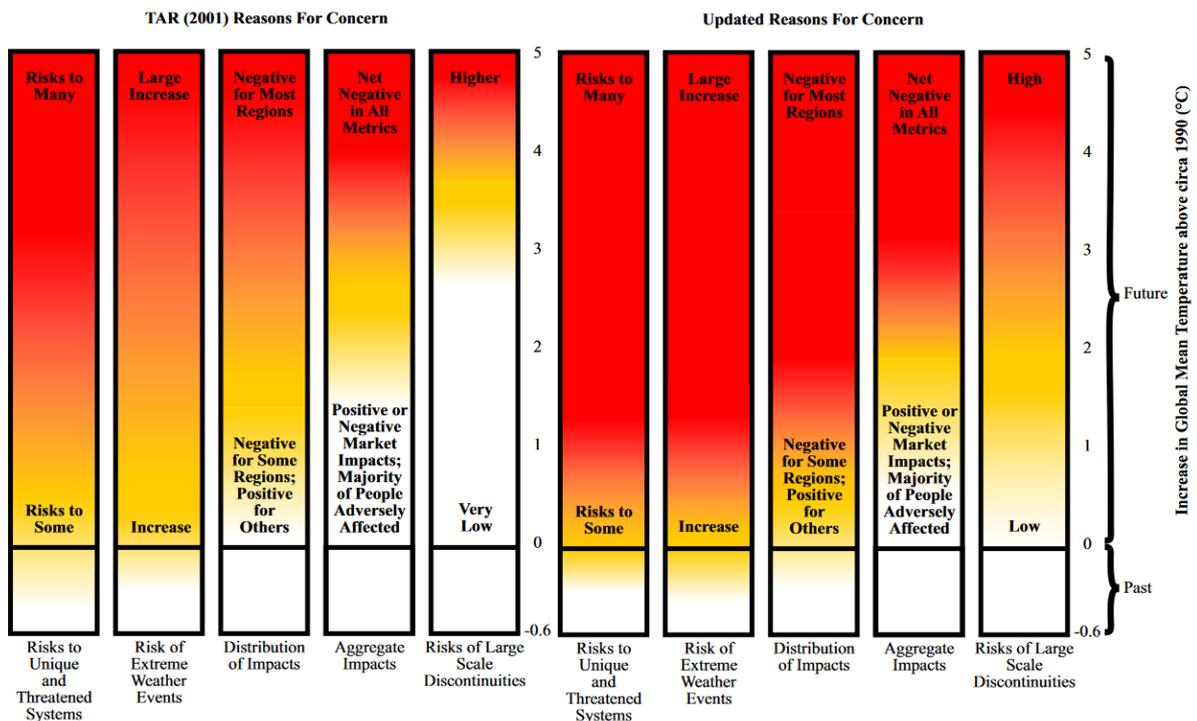


Abbildung 1-1: „Burning Embers“ Grafik zur Veranschaulichung des 2 °C Ziels (Quelle: Smith et al., 2009)

Bei der letzten UN-Klimakonferenz 2015 in Paris wurde das 2 °C Ziel nochmals bestätigt, grundsätzlich soll aber eine Reduktion der Temperaturerhöhung auf 1,5 °C im Vergleich zum vorindustriellen Temperaturniveau von 1900 erreicht werden (UNFCCC, 2015). Dieses sehr ambitionierte Ziel kann nur mittels Einbeziehung aller zur Verfügung stehender Technologien und Maßnahmen erfolgreich umgesetzt werden. In Zahlen ausgedrückt bedeutet das, dass von 2045 bis 2060 alle CO<sub>2</sub> Emissionen auf null zurückgefahren werden müssen und danach CO<sub>2</sub> der Erdatmosphäre entnommen werden muss (Rogelj, 2015). Ob sich dieses Ziel erreichen lässt, wird sich zeigen. Auf jeden Fall ist eine solche Reduktion ohne die Einbeziehung von CCS (Carbon Capture and Storage) realistisch nicht durchführbar.

Auch bei einem 2 °C Ziel müssen die Emissionen drastisch reduziert werden, wobei negative CO<sub>2</sub> Emissionen (z.B.: CCS bei Biomassekraftwerken, Bio-CCS) förderlich, aber nicht unbedingt notwendig sind. In Abbildung 1-2 ist sehr gut das restliche Kohlenstoffkontingent ersichtlich, welches noch emittiert werden darf, um die Klimaziele zu erreichen.

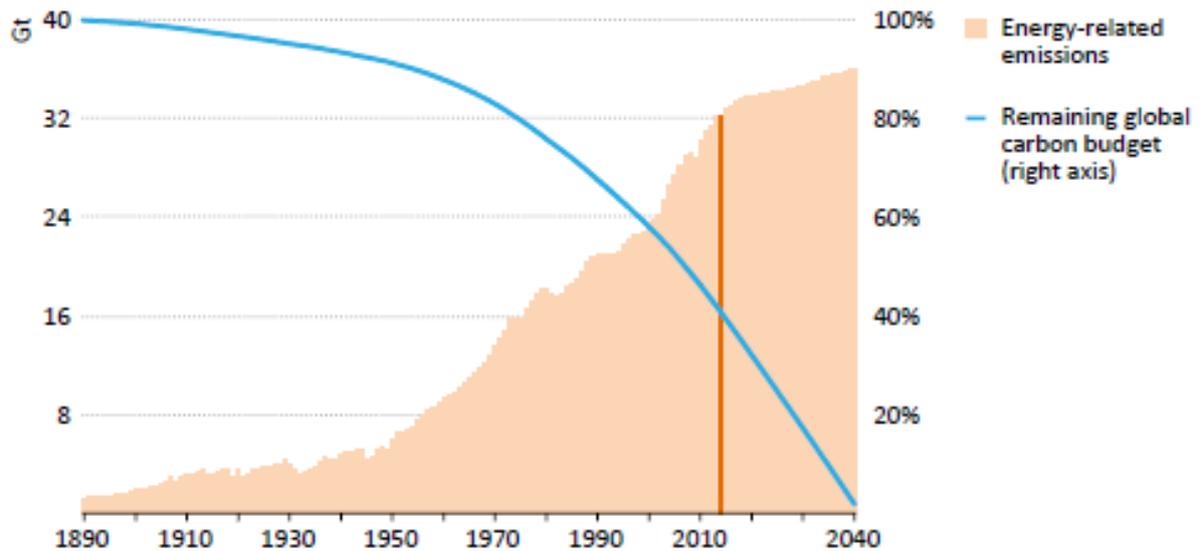


Abbildung 1-2: restliches globales C-Kontingent 2 °C Ziel (Quelle: IEA, 2015)

Abbildung 1-3 zeigt die Beiträge der unterschiedlichen Maßnahmen, welche bis 2050 umgesetzt werden müssen, um das 2 °C Ziel (2DS) zu erreichen. CCS nimmt hier eine bedeutende Rolle ein.

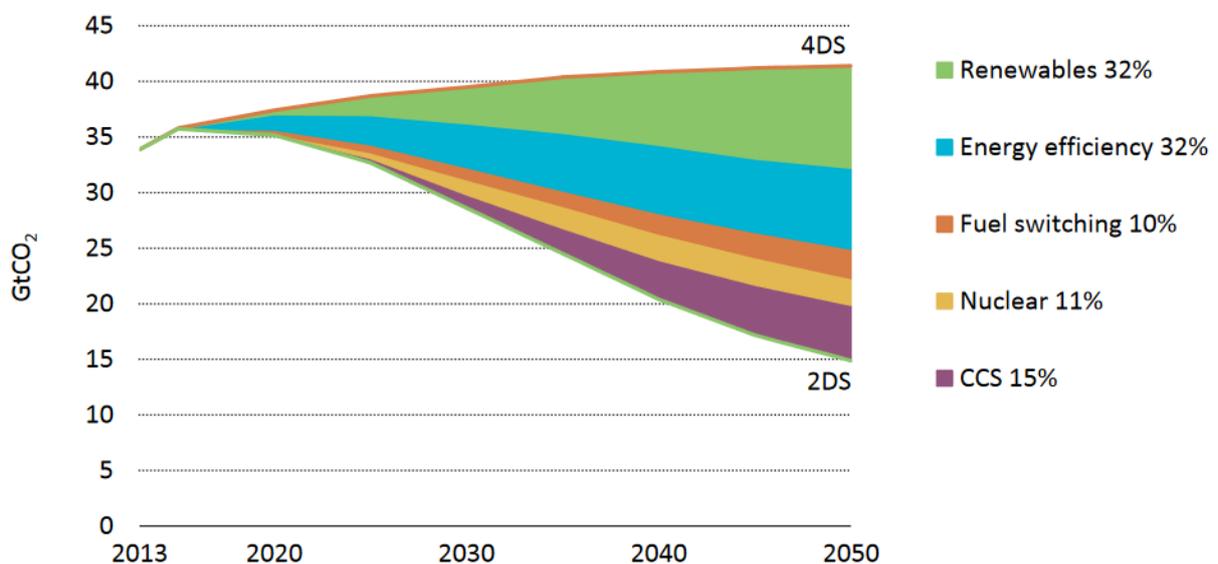


Abbildung 1-3: Maßnahmenmix zur Erreichung des 2 °C Ziels (Quelle: IEA, 2016)

Wie zu erkennen ist, sieht dieses Szenario eine Implementierung der CCS Technologie ab 2025 vor. Kapitel 1.2 gibt einen guten Überblick über den aktuellen Stand der CCS Aktivitäten weltweit, und lässt erahnen, ob dieses Szenario zu optimistisch angelegt wurde.

Im Zuge der CO<sub>2</sub> Vermeidungsdiskussion muss natürlich auch beachtet werden, welche Kosten diese Technologien, bzw. welche Kosten der Verzicht möglicher Technologien nach sich ziehen würde. Wie in Abbildung 1-4 ersichtlich ist, sind die Klimaziele ohne CCS und erneuerbaren Energien nur mit erheblichen Mehrkosten zu erreichen. Bei einer CO<sub>2</sub> Konzentration von 450 ppm zeigen die meisten Modelle sogar, dass dieser Wert ohne CCS nicht realistisch ist.

Mitigation cost increases in scenarios with limited availability of technologies <sup>d</sup>					Mitigation cost increases due to delayed additional mitigation until 2030	
[% increase in total discounted <sup>e</sup> mitigation costs (2015–2100) relative to default technology assumptions]					[% increase in mitigation costs relative to immediate mitigation]	
2100 concentrations (ppm CO <sub>2</sub> -eq)	no CCS	nuclear phase out	limited solar/wind	limited bioenergy	medium term costs (2030–2050)	long term costs (2050–2100)
450 (430 to 480)	138% (29 to 297%)  4	7% (4 to 18%)  8	6% (2 to 29%)  8	64% (44 to 78%)  8	44% (2 to 78%)  29	37% (16 to 82%)  29
500 (480 to 530)	not available (n.a.)	n.a.	n.a.	n.a.		
550 (530 to 580)	39% (18 to 78%)  11	13% (2 to 23%)  10	8% (5 to 15%)  10	18% (4 to 66%)  12	15% (3 to 32%)	16% (5 to 24%)
580 to 650	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		

**Symbol legend—fraction of models successful in producing scenarios (numbers indicate the number of successful models)**

 : all models successful	 : between 50 and 80% of models successful
 : between 80 and 100% of models successful	 : less than 50% of models successful

Abbildung 1-4: Darstellung der Vermeidungskosten bei Fehlen unterschiedlicher Technologien (Quelle: IPCC, 2014)

Außerdem werden in dieser Abbildung die zusätzlichen Kosten aufgrund einer Verzögerung der Implementierung der zur Verfügung stehenden Technologien thematisiert. Bei einer Umsetzung nach 2030 erhöhen sich die mittelfristigen Kosten fast um 50 %. Das zeigt, dass ein rasches Vorgehen bei diesem Thema notwendig ist, und eine Verzögerung bzw. ein Ausklammern von Technologien ein ökonomischer Fehler ist.

### 1.1.1 Treibhauseffekt

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen zum Treibhauseffekt erläutert. Zwar hat diese Arbeit in erster Linie den Aufbau und Betrieb zweier CO<sub>2</sub>-Abscheideanlagen, sowie die mathematische Beschreibung diverser Vorgänge in den Reaktionsapparaten zum Thema, dennoch soll auch kurz auf die wissenschaftlichen Rahmenbedingungen eingegangen werden, die so eine Technologie (CCS) notwendig machen.

Der Treibhauseffekt wird heutzutage in zwei Bereiche unterschieden, den natürlichen und den anthropogenen Treibhauseffekt. Allgemein kann man sagen, dass der Treibhauseffekt durch die Zurückhaltung der Strahlungswärme in der Erdatmosphäre zustande kommt. Dafür verantwortlich sind in erster Linie Treibhausgase, wovon Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) den größten Anteil einnimmt. Zusätzlich zum H<sub>2</sub>O sorgen Gasmoleküle, wie CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O oder diverse Kohlenwasserstoffe für ein Zurückhalten der Strahlungswärme in der Erdatmosphäre. Man kann sich diese Ansammlung von Gasen als eine Art gläserne Decke vorstellen, wie sie in Treibhäusern verwendet wird. Auch dort ist durch die Zurückhaltung der Strahlungswärme eine Temperaturerhö-

hung erwünscht. Ohne diesen natürlichen Treibhauseffekt würde das Leben auf der Erde, so wie wir es kennen, wahrscheinlich nicht in dieser vorliegen. Der natürliche Treibhauseffekt sorgt für eine globale Temperaturerhöhung von im Mittel  $-18\text{ °C}$  auf  $+14\text{ °C}$ .

Die Funktionsweise dieses Effekts beruht auf der Umwandlung der eintreffenden Strahlung auf der Erdoberfläche, und die Reflexion dieser Wärmestrahlung. Genau genommen handelt es sich bei der von der Sonne eintreffenden Strahlung um einen Spektralbereich um  $500\text{ nm}$ . Für Strahlung in diesem Frequenzbereich weisen die meisten Gase eine hohe Transparenz auf, wodurch das Licht fast ungehindert auf die Erdoberfläche treffen kann. Dort wird die Materie von der eintreffenden Energiestrahlung erwärmt, und sendet ihrerseits wieder elektromagnetische Strahlung aus. Aufgrund des Wienschen Verschiebungsgesetzes handelt es sich hierbei allerdings um Strahlung in einem Frequenzbereich von  $10000\text{ nm}$ . Dieser als Infrarotstrahlung bekannter Frequenzbereich ist nun für die Treibhausgase nur mehr zum Teil durchlässig. Ein gewisser Anteil dieser Wärmestrahlung wird demzufolge in der Atmosphäre zurückgehalten, und kann daher nicht mehr in den Weltraum entweichen. Dadurch ergibt sich eine Erhöhung der globalen Temperatur. Dieser natürliche Treibhauseffekt wird in erster Linie durch die Sonnenaktivität beeinflusst, wobei auch Vulkanausbrüche oder El Niño Ereignisse eine zusätzliche Wirkung hervorrufen können. Diese zyklisch auftretenden Phänomene sorgen immer wieder für besondere Wetter- und Klimasituationen, allerdings handelt es sich hier um eine kurzfristige Abweichung, welche sich nach einer gewissen Zeit wieder normalisiert.

Beim anthropogenen Treibhauseffekt werden zusätzliche Treibhausgase in die Atmosphäre entlassen. Seit der Industrialisierung um 1900 werden fossile Energieträger (Kohle, Gas, Öl) in hohem Maße verbrannt, wobei das Treibhausgas  $\text{CO}_2$  entsteht. Außerdem werden im Zuge der Industrialisierung noch weitere Treibhausgase emittiert, wie  $\text{CH}_4$  durch eine extensive Tierhaltung oder Faulgase bei Klärwerken und Deponien oder  $\text{N}_2\text{O}$  durch intensive Landwirtschaft und Düngemiteleinsetz. Auch wenn die quantitative Emission von  $\text{CO}_2$  die von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  bei weitem übersteigt, muss man berücksichtigen, dass  $\text{CH}_4$  22 und  $\text{N}_2\text{O}$  sogar 298 Mal so stark auf die Infrarotabsorption wirken wie  $\text{CO}_2$ . Daher tragen trotz der relativ geringen Mengen diese THG ebenfalls stark zum Treibhauseffekt bei, wie Abbildung 1-5 zu entnehmen ist.

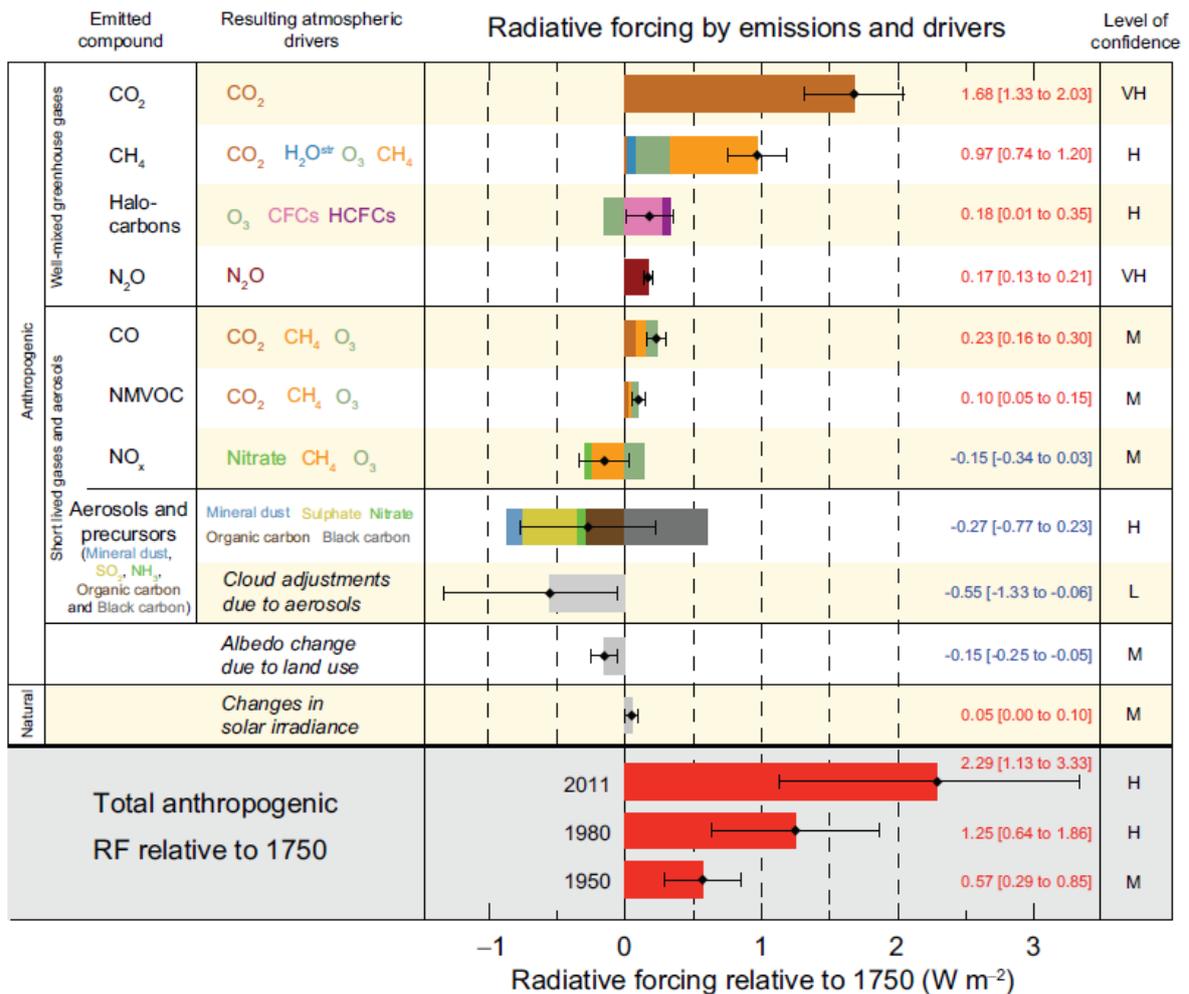


Abbildung 1-5: Beiträge zum „Radiative Forcing“ (Quelle: IPCC, 2013)

Der Begriff „Radiative Forcing“ (auf Deutsch: Strahlungsantrieb) wurde vom IPCC eingeführt, und soll den Beitrag unterschiedlicher Faktoren auf den Treibhauseffekt darstellen. Es werden hier auch Faktoren wie Sonnenaktivität, Wolkenbildung oder Aerosole berücksichtigt. CO<sub>2</sub> liefert eindeutig den größten Beitrag.

In Abbildung 1-6 ist die Bilanz der eintreffenden und der emittierten Strahlung schematisch dargestellt. Durch den Treibhauseffekt wird ein Großteil der Infrarotstrahlung daran gehindert, in den Weltraum zu entweichen. Auch durch die Verdampfungsenthalpie wird ein Teil der eintreffenden Strahlung abgebaut. Allerdings gibt es hier einen Rückkopplungseffekt. Durch eine stärkere Verdampfung des Wassers, und die Erhöhung der relativen Feuchte durch eine Anhebung der globalen Temperatur, ist auch mehr Wasserdampf in der Atmosphäre enthalten, was wiederum zu einer Steigerung der globalen Erwärmung führt. Die Herkunft des in der Stratosphäre vorkommenden Wasserdampfes ist noch nicht vollständig geklärt, es wird aber vermutet, dass Methan in diesen Höhen zu CO<sub>2</sub> und Wasserdampf oxidiert wird.

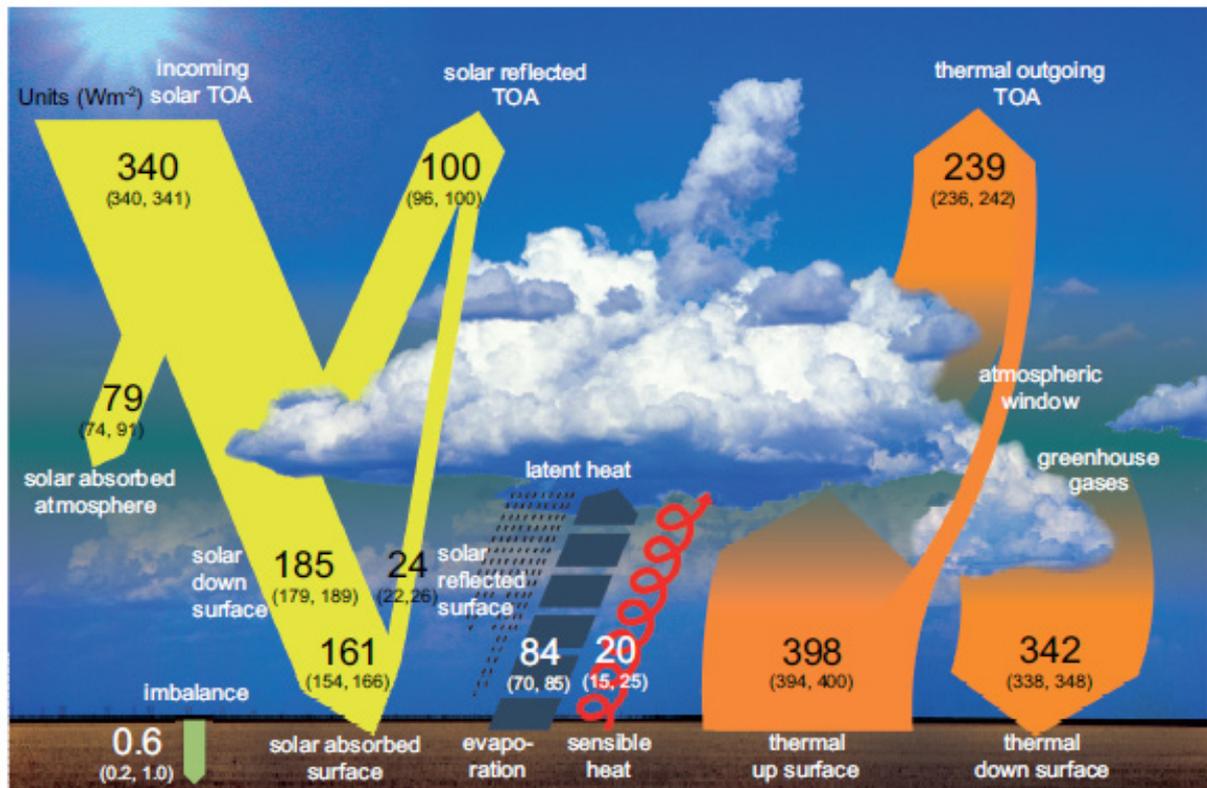


Abbildung 1-6: schematische Darstellung der Beiträge zum Treibhauseffekts (Quelle: IPCC, 2013)

Im Großen und Ganzen reguliert sich die Strahlungsbilanz von selber, sei es durch Abregnen des Wassers, oder den biologischen Abbau des CO<sub>2</sub>. Allerdings wird durch die starke Nutzung fossiler Energiequellen eine große Menge zusätzliches CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre ausgestoßen, was nicht mehr ausgeglichen werden kann. Dadurch steigen die globalen Temperaturen, und der vorhin erwähnte Rückkopplungseffekt (inklusive vieler weiterer Einflussfaktoren) tritt auf. Die Folgen dieses anthropogenen Treibhauseffekts werden im nächsten Kapitel kurz beleuchtet.

### 1.1.2 Folgen des Treibhauseffekts

Die Folgen des anthropogenen Treibhauseffekts sind mannigfaltig, deshalb werden hier nur die drei bekanntesten vorgestellt.

#### Globale Erwärmung

Der Zusammenhang zwischen CO<sub>2</sub> Konzentrationen in der Atmosphäre und die höheren globalen Temperaturen ist mittlerweile eine gesicherte Feststellung in der wissenschaftlichen Welt. In diverse Szenarien und Studien werden CO<sub>2</sub> Budgets errechnet, welche nicht überschritten werden dürfen, um die globale Erwärmung auf ein erträgliches Maß einzustellen (Abbildung 1-7).

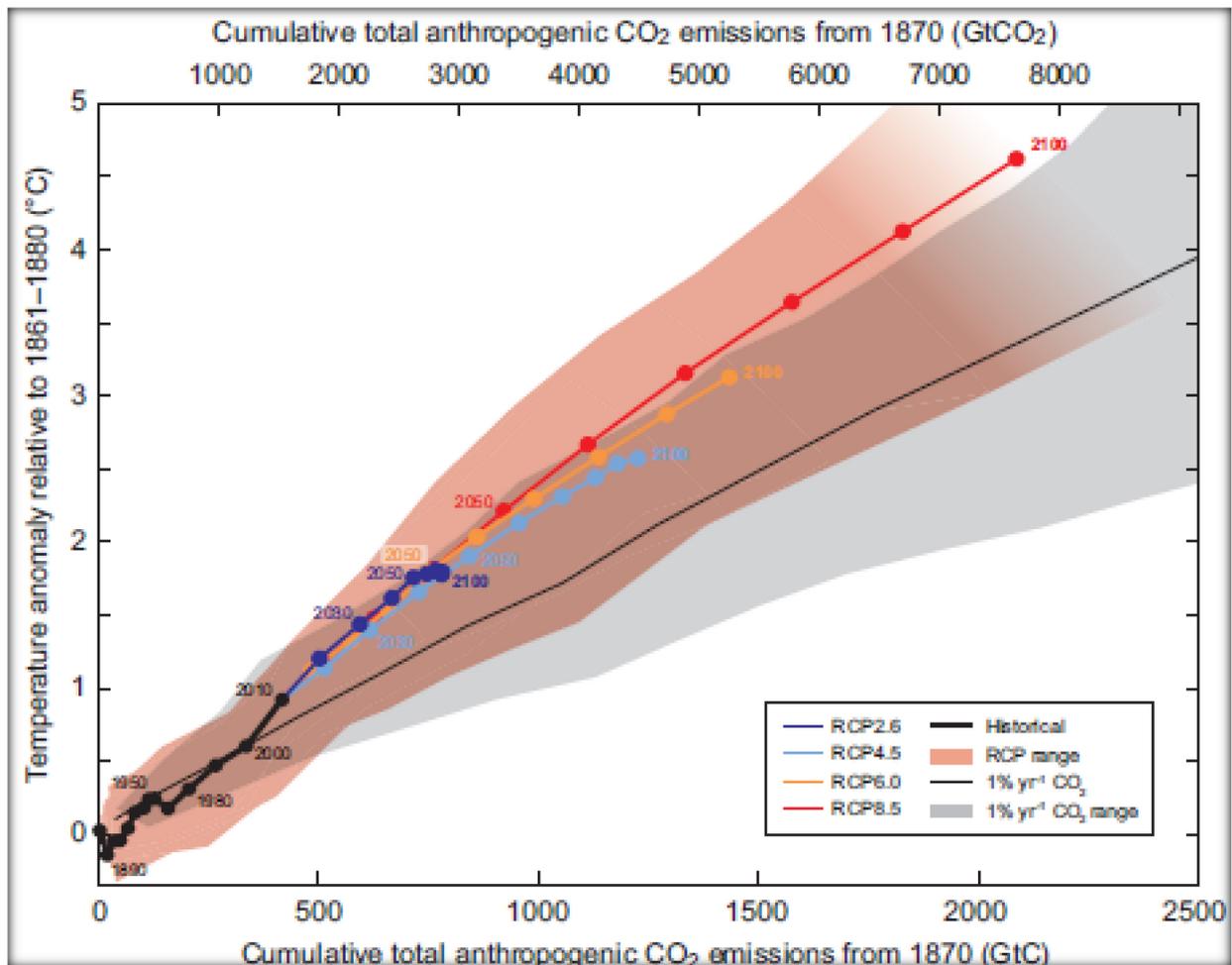


Abbildung 1-7: Kumulative Darstellung der bisherigen CO<sub>2</sub> Emissionen seit 1870 (Quelle: IPCC 2013)

Bei dieser Abbildung lässt sich gut der unmittelbare Zusammenhang zwischen dem Ansteigen des CO<sub>2</sub> Ausstoßes und der Erhöhung der Temperatur beobachten. Ebenso werden vier Szenarien gezeigt, die die möglichen CO<sub>2</sub> Emissionen bis zum Jahr 2100 zum Thema haben. Bei RCP2.6 (also einer Erhöhung um 2,6 °C) wird ersichtlich, dass ab dem Jahr 2050 so gut wie kein CO<sub>2</sub> mehr emittiert werden darf. Und auch bis 2050 muss der Ausstoß stark reduziert werden, vor allem im Vergleich zu RCP8.5.

Viele der heute schon sichtbaren Umweltveränderungen sind auf die globale Erwärmung zurückzuführen. Neben dem Schmelzen der Gletscher und des Polareises, einer Anhebung des Meeresspiegels, der Zunahme von Umweltkatastrophen (Dürren, Überschwemmungen, Stürme) und dem Verschieben von Habitaten (Mosquitos in Europa), gibt es eine Vielzahl an Folgen, die nicht so offensichtlich sind. Als Beispiel sei hier der Einfluss der globalen Erwärmung auf die menschliche Arbeitsleistung in Abbildung 1-8 dargestellt.

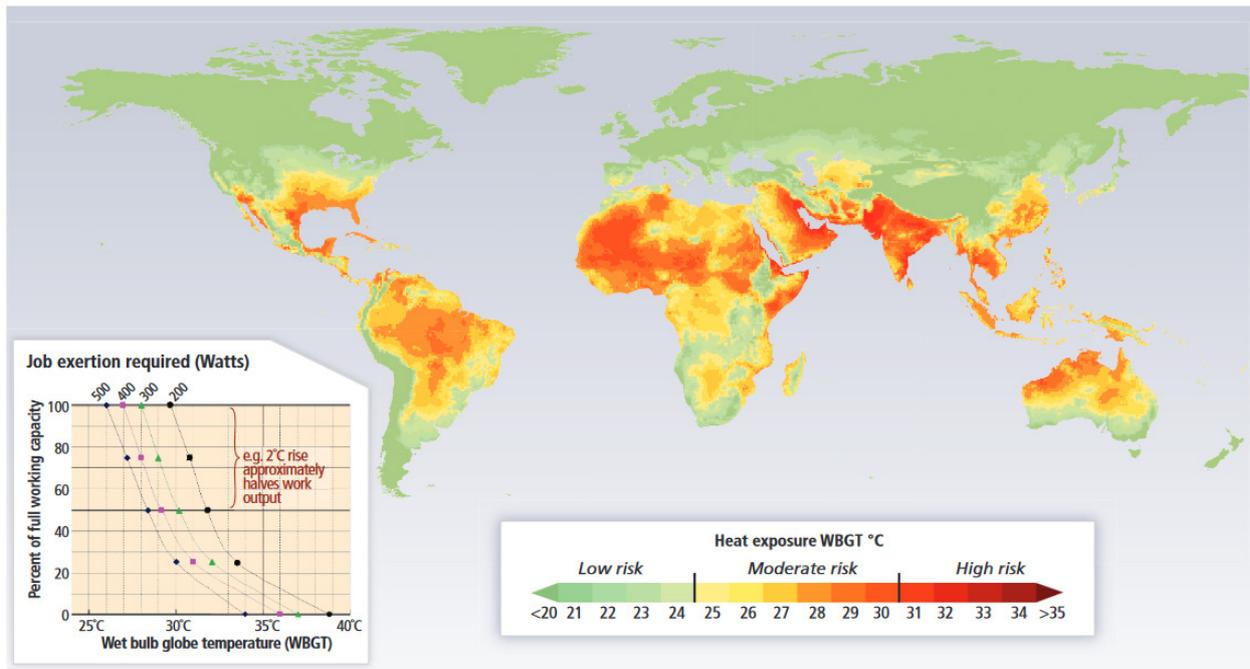


Abbildung 1-8: Beeinflussung der Arbeitsleistung durch höhere Temperaturen (Quelle: IPCC, 2014)

Durch die Erhöhung der Temperatur sind manche Gebiete besonders von sehr heißen Tagen, Dürren, Krankheiten, Parasiten und anderen Problemen betroffen. Diese Einflussfaktoren zusammengefasst ergeben eine verminderte Arbeitsleistung (sowie Erträge). Eine globale Erwärmung von z.B. 2 °C würde die Arbeitsleistung halbieren, was zu Problemen in der Versorgung mit Lebensmitteln sowie wirtschaftlichen Nachteilen führen kann. Auch wenn dieses Beispiel keine direkte Folge sondern eine indirekte Konsequenz einer globalen Erwärmung darstellt, müssen solche Faktoren bei der CO<sub>2</sub> Diskussion ebenfalls berücksichtigt werden.

### Versauerung der Ozeane

Die Ozeane sind eine wichtige Kohlenstoffsенке. Etwa ein Drittel des anthropogen emittierten CO<sub>2</sub> wird im Meerwasser gebunden. Dieser Umstand trägt dazu bei, dass die globale Erwärmung langsamer voranschreitet, als ohne diese Senke. Eine Übersicht über die Beiträge der globalen Senken ist in Abbildung 1-9 ersichtlich.

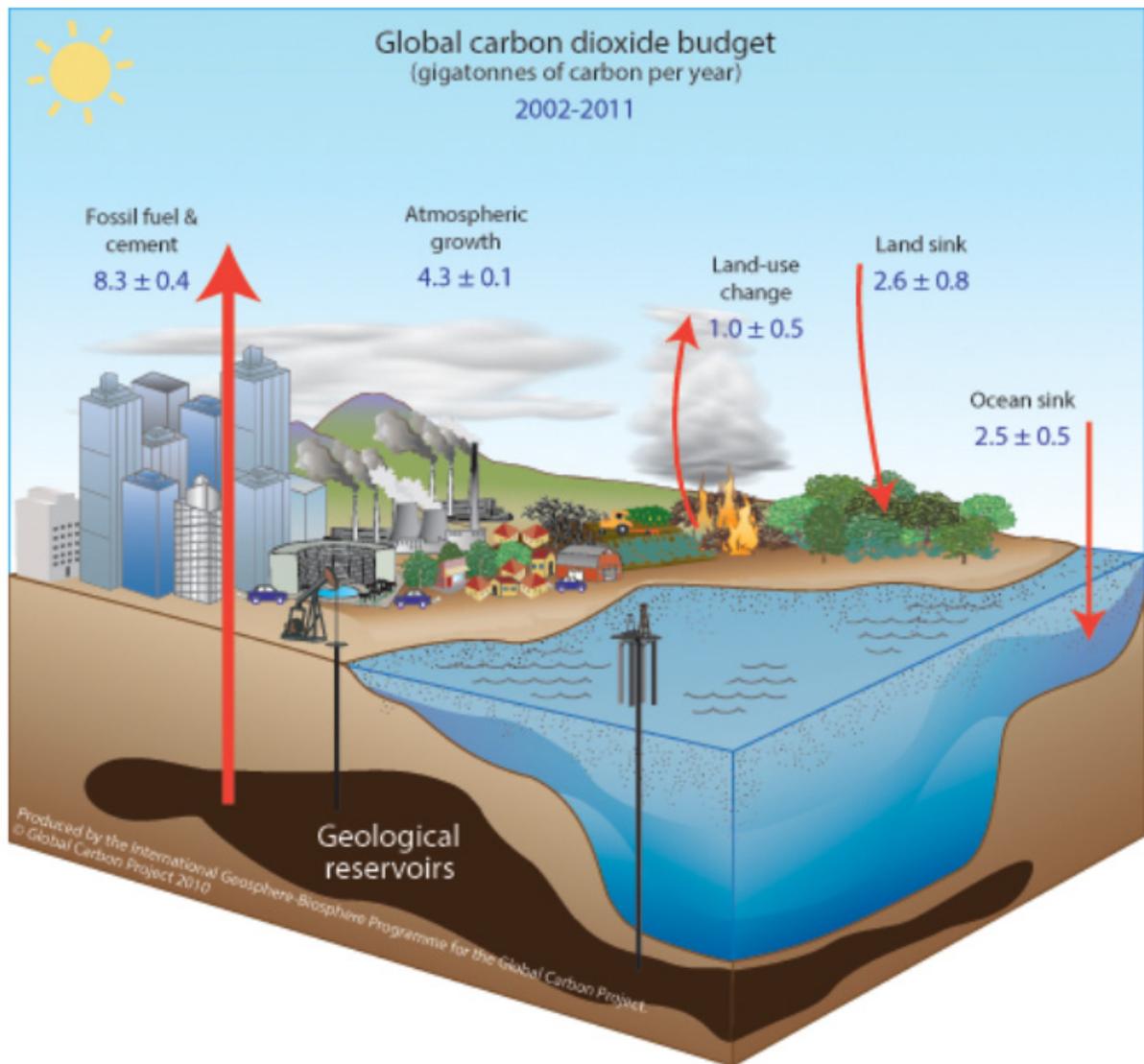


Abbildung 1-9: CO<sub>2</sub> Senken der anthropogenen Quellen (Quelle: Le Quéré et al., 2014)

Allerdings führt die Aufnahme von CO<sub>2</sub> zu einer Versauerung der Ozeane. Aufgrund der Partialdruck-Abhängigkeit der CO<sub>2</sub> Löslichkeit im Meerwasser, kann sich mehr CO<sub>2</sub> lösen und den pH-Wert der Ozeane senken.

In Abbildung 1-10 lässt sich sehr gut dieser Zusammenhang erkennen.

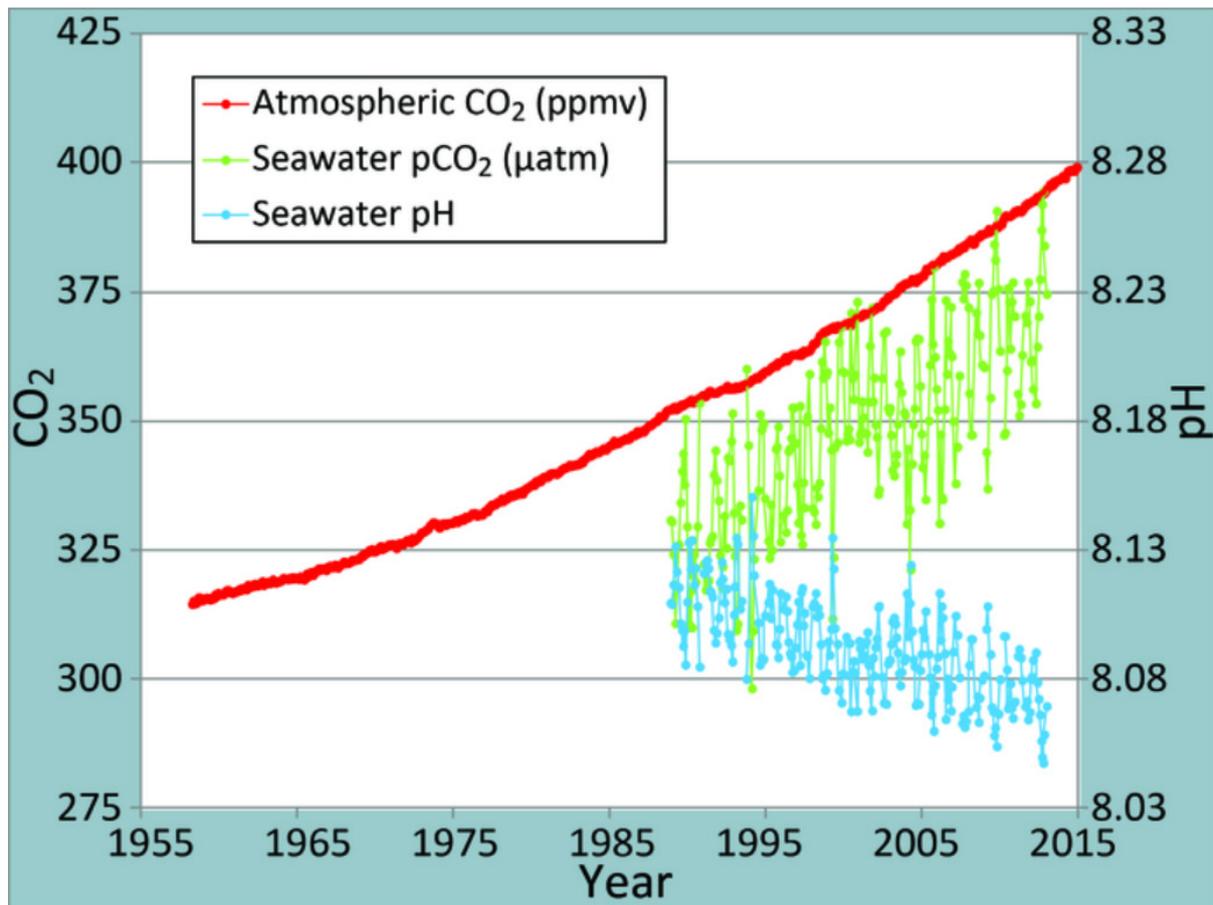


Abbildung 1-10: Versauerung des Meerwassers (Quelle: PMEL/NOAA, 2016)

Eine Versauerung des Meerwassers (besser: das Meerwasser wird nicht sauer, sondern weniger basisch) hat weitreichende Folgen für das Ökosystem der Meere. Kalkbildende Organismen, wie zum Beispiel eine Vielzahl an Korallen oder andere Krustentiere, haben Probleme, da sich bei einem höheren CO<sub>2</sub> Gehalt im Wasser das chemische Gleichgewicht in Richtung der Carbonationen verschiebt („Korallenbleiche“). Auch haben höhere CO<sub>2</sub> Konzentrationen Einfluss auf biochemische Vorgänge bei Meeresbewohnern. Beispielsweise wird der Geruchssinn der Larve des orangen Clownfisches beeinträchtigt, was das Auffinden geeigneter Habitate erschwert, und so das Überleben negativ beeinflusst. Es gibt eine Vielzahl von Folgen für die Meeresbewohner, wobei die indirekten Folgen, wie die Veränderung der Nahrungskette oder der Einfluss auf die Artenvielfalt nur schwer abzuschätzen sind. Auch für den Menschen ergibt sich hier eine unmittelbare Folge: laut dem fünften Synthesereport des IPCC (IPCC, 2014) werden sich die Fischfanggründe reduzieren, was neben der ohnehin schon vorliegenden Überfischung zu einer zusätzlichen Verschärfung des Angebots für Fische führen wird.

## Reduktion der Biodiversität

Neben Vernichtung von Lebensraum, Vergiftung der Umwelt und gezieltes Ausrotten diverser Spezies, stellen die globale Erwärmung und die Erhöhung der CO<sub>2</sub> Konzentration die Hauptursachen für den Verlust der Biodiversität dar. Wie im vorigen Kapitel bereits erwähnt, führt eine Versauerung der Ozeane zu problematischen Konsequenzen für die Meeresbewohner (siehe Abbildung 1-11).

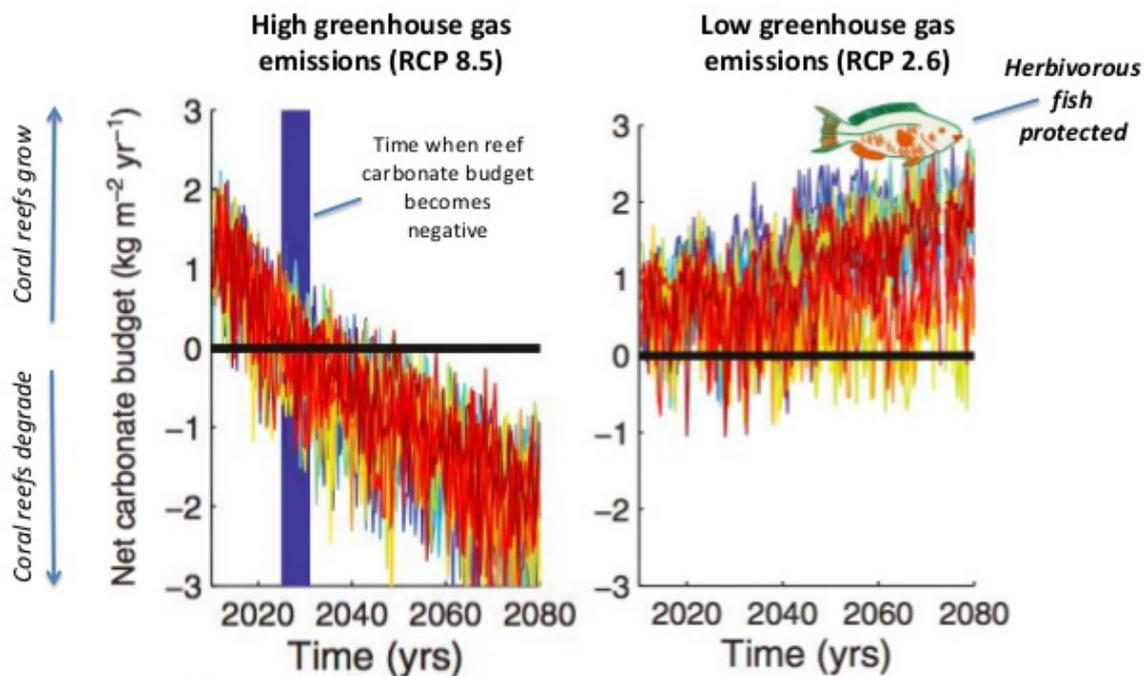


Abbildung 1-11: Biodiversität von Riffischen in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub> Konzentration (Quelle: Kennedy et al., 2013)

In obiger Abbildung lässt sich gut die Abhängigkeit der Fischpopulation und deren Diversität von der CO<sub>2</sub> Konzentration erkennen. In erster Linie wird die Abnahme dadurch begründet, dass vor allem Fische, welche im Riff leben, eine große Abhängigkeit von Korallen haben. Durch die Korallenbleiche (ausgelöst durch die Versauerung der Meere) sind auch die Fische direkt betroffen.

Die globale Erwärmung kann aber auch anderswo zum Artensterben beitragen, etwa indem Parasiten und Krankheitserreger durch die wärmeren Temperaturen nicht absterben, oder sich leicht in Gebiete verbreiten können, in denen es vielleicht noch keine natürlichen Feinde gibt.

## 1.2 Globale CCS Aktivitäten

In den letzten Jahren hat sich die CCS Euphorie in Europa abgeschwächt. Die anfänglich hohen Ziele vor allem mit Bezug auf die Demoprojekte scheiterten aufgrund verschiedener Gründe: zu viele Zertifikate, langsamer Fortschritt, usw.. Diese Probleme ließen den CO<sub>2</sub> Preis von anfänglich ca. 15 €/tCO<sub>2</sub> auf nunmehr 5 – 7 €/tCO<sub>2</sub> fallen (EEX, 06/2016). Durch die Veräußerung von 300 Mio. Zertifikaten (NER300) sollten von der EU bei einem ursprünglich kolportiertem CO<sub>2</sub> Preis von 20 – 30 €/tCO<sub>2</sub> ein Erlös von 6 bis 9 Mrd. € lukriert werden. Diese Summe in Kombination mit anderen Förderprogrammen (EEPR) sollte die Errichtung der Demoprojekte in Europa zu einem großen Teil finanziell unterstützen. Durch den Preisverfall der CO<sub>2</sub>-Zertifikate ist allerdings auch die Fördersumme wesentlich kleiner geworden, was unter anderem zur Folge hatte, dass fünf von sechs bewilligte CCS-Projekte aktuell nicht mehr weiterverfolgt werden. Nur in Maasvlakte bei Rotterdam ist ein Post Combustion Demoprojekt noch auf Kurs und wird gerade gebaut (ROAD, 06/2016).

Durch den Abbruch der Demoprojekte ist Europa (ausgenommen UK) bei der Entwicklung der CCS-Technologie zurück geworfen worden. Aufgrund dieser Probleme in Europa hat es auch den Anschein, als wäre CCS auf der ganzen Welt kein Thema mehr. Betrachtet man aber die CCS Aktivitäten rund um den Globus, ist offensichtlich, dass der Trend zur CO<sub>2</sub>-Abtrennung nach wie vor vorhanden ist. Dieses Kapitel soll daher einen aktualisierten Überblick über die derzeitigen CCS Aktivitäten geben, wobei gesagt werden muss, dass nicht alle Gebiete betrachtet werden konnten, auch aufgrund fehlender Informationen.

### 1.2.1 CCS Status weltweit

Das „Global CCS Institute“ (kurz: GCCSI) veröffentlicht in bestimmten Abständen einen Report namens „Global Status of CCS“, in dem die großen CCS Projekte kurz vorgestellt werden und ein Überblick über die Entwicklung der CCS Aktivitäten auf der ganzen Welt gegeben wird.

Abbildung 1-12 zeigt eine Übersicht über alle bekannten „Large Scale CCS Projects“. Damit sollen alle Projekte abgebildet werden, die die Abscheidung, den Transport oder die Speicherung von mindestens 100.000 tCO<sub>2</sub>/Jahr behandeln.



Abbildung 1-12: Anzahl der großen CCS Projekte Status 2015 (Quelle: GCCSI, 2015)

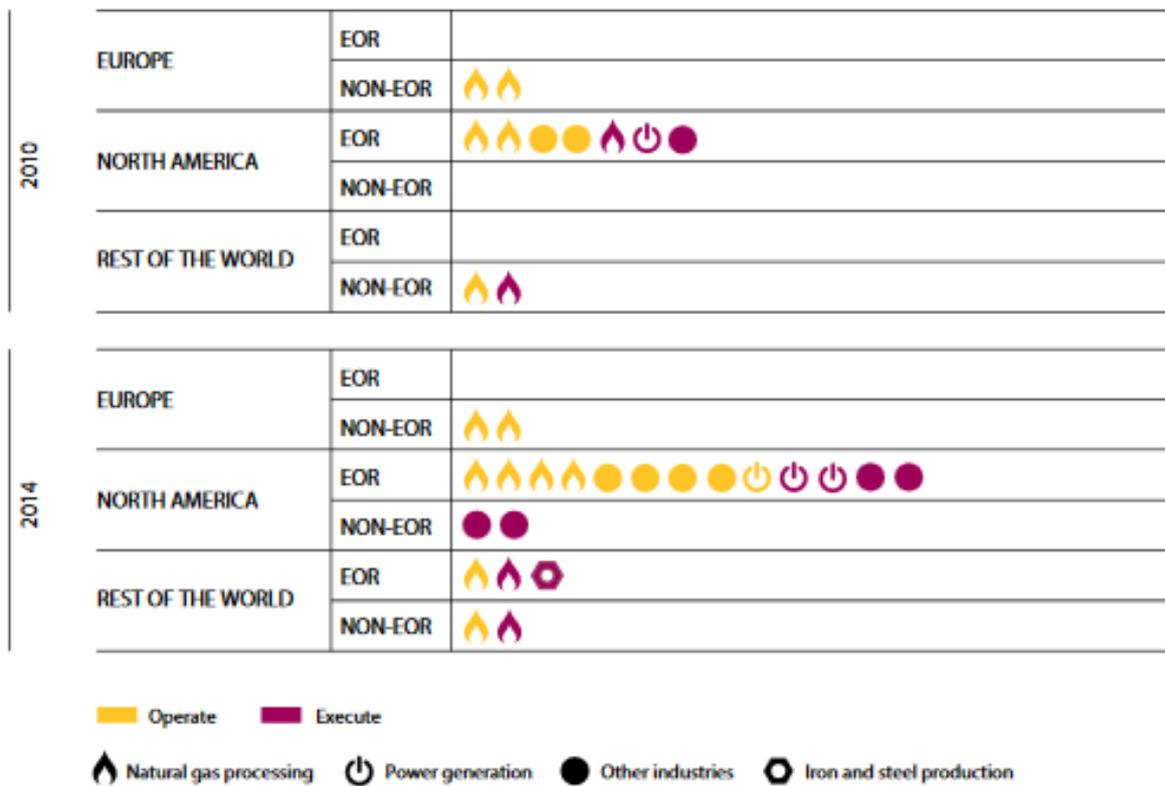


Abbildung 1-13: Unterscheidung der CCS Projekte nach Speicherungsform (Quelle: GCCSI, 2014)

Abbildung 1-13 zeigt sehr gut den Grund, warum in Nordamerika CCS stärker ausgebaut wird, als in Europa. Nordamerika (USA und Kanada) speichern das abgeschiedene CO<sub>2</sub> zum größten Teil nicht, sondern verwenden es hauptsächlich für EOR (Enhanced Oil Recovery) Anlagen. Dadurch ergibt sich ein höherer Ertrag bei Ölfeldern, was die Kosten der CO<sub>2</sub>-Abscheidung senkt. In Europa wird das CO<sub>2</sub> hauptsächlich unterirdisch gespeichert, was mit Kosten verbunden ist. Die Umsetzbarkeit der gesamten CCS Kette (Abtrennung, Transport, Speicherung) wird dadurch erschwert. Zusätzlich ist in den USA ein gut verzweigtes CO<sub>2</sub>-Pipelinesystem bereits aufgebaut (2015: > 7200 km) (Wallace et al., 2015), welches laufend erweitert wird. In Nordamerika gibt es mittlerweile sogar schon eine zu hohe Nachfrage für CO<sub>2</sub>, welche die natürlichen Quellen und die bisherigen Abscheideanlagen noch nicht bedienen können. Das erklärt auch die rasante Entwicklung von neuen CO<sub>2</sub>-Abscheideprojekten, wie man im Vergleich zwischen 2010 und 2014 gut sehen kann.

Aber auch im Rest der Welt zeigt sich die Entwicklung von CCS vor allem für den EOR Bereich. Gab es 2010 noch kein EOR Projekt, sind es 2014 bereits drei.

Abbildung 1-14 zeigt eine Übersicht aller bereits realisierten CCS Projekte gegliedert nach Orten der Installation und der geplanten nächsten Projekte.

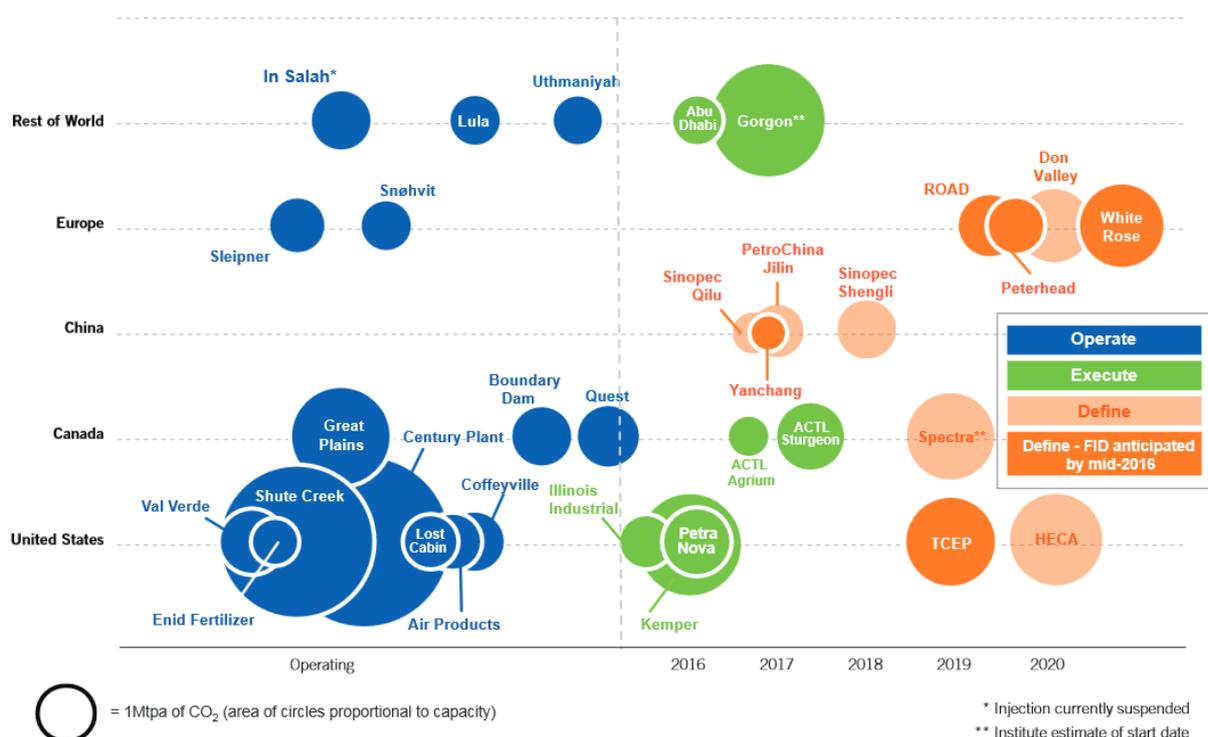


Abbildung 1-14: Status aller großen CCS Projekte weltweit (Quelle: GCCSI, 2015)

Auch hier wird wieder die Überlegenheit der Vereinigten Staaten und Kanadas ersichtlich. Europa wird wohl erst ab 2020 wirklich große Abscheideprojekte realisieren und die Vorreiterrolle bis dahin sicherlich verloren haben.

In Abbildung 1-15 ist nochmals die prognostizierte Anzahl der großen CCS Projekte angegeben. Bis 2020 sollen annähernd 60 Anlagen mit einer Gesamtabseidekapazität von über 100 Mt CO<sub>2</sub>/Jahr errichtet werden. Obwohl bei vielen Projekten noch die finanziellen Zusagen fehlen, ist doch ein weltweiter Trend in Richtung CCS zu erkennen.

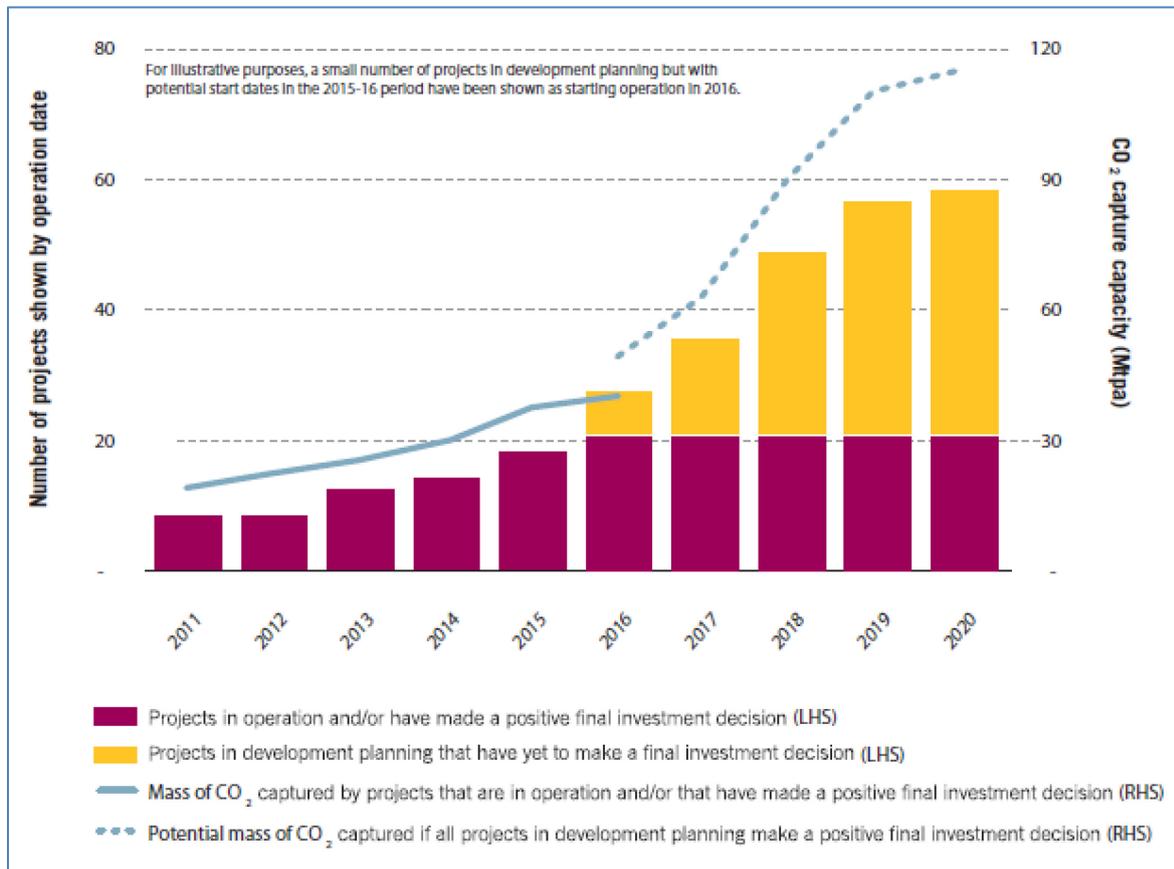


Abbildung 1-15: prognostizierte Anzahl der zukünftigen CCS Projekte (Quelle: GCCSI, 2015)

Abbildung 1-16 wurde erstmals Ende April 2014 von „Scottish Carbon Capture & Storage“ (kurz: SCCS) veröffentlicht, in der auch erstmals kleinere Forschungsprojekte, wie z.B. der CO<sub>2</sub>SEPPL in Dürnrrohr aufscheinen.



Abbildung 1-16: aktuelle „Global CCS Map“ (Quelle: SCCS, 2016)

Es wurde bei dieser Karte darauf Wert gelegt, dass fast ausschließlich moderne CCS Projekte in die Datenbank aufgenommen wurden. D.h. „alte“ Industrieprojekte aus den 80er Jahren (Ethanolanlagen, Erdgasreinigung ...) wurden, obwohl auch dort CO<sub>2</sub> abgeschieden wird, nicht berücksichtigt, da der Fokus dieser Anlagen nicht explizit auf CCS liegt. Auch wurden CCS Anlagen, die bereits seit längerem abgeschaltet bzw. demontiert wurden, oder gecancelte Projekte, aus der Karte entfernt. Manche historisch wichtige bzw. im Moment nur auf „Hold“ gesetzte Projekte sind dennoch in der „Global CCS Map“ zu finden.

## 1.2.2 IPCC Bericht

Im fünften IPCC Bericht (IPCC, 2014), welcher im Jahre 2014 veröffentlicht wurde, wird CCS als wichtige Technologie gesehen, um den CO<sub>2</sub> Ausstoß auf ein akzeptables Maß zu reduzieren.

Die Arbeitsgruppe 3 (IPCC, 2014) beschäftigt sich mit Möglichkeiten, den Klimawandel einzudämmen. In den Bereichen Energie und Industrie wird die Erreichung der CO<sub>2</sub> Ziele mit und ohne CCS betrachtet, wobei klar wird, dass ohne CCS das Klimaschutzziel nicht, oder nur sehr schwer erreicht werden kann. Nur ein großflächiger Einsatz von CCS, vor allem im Industriebereich, in dem es fast keine Alternativen zur CO<sub>2</sub> Reduzierung gibt (z.B.: Zement- und Stahlindustrie), kann die CO<sub>2</sub> Emissionen senken.

Des Weiteren hebt der Bericht die Notwendigkeit von BECCS (Bioenergy CCS) hervor. Hierbei handelt es sich um Biomasse-Anlagen (Kraftwerke oder chemische Industrie, wie z.B.: Ethanolanlagen), welche mit CCS ausgestattet sind. Damit können negative CO<sub>2</sub>-Emissionen erreicht werden, und zwar in einem Maßstab, der sonst nicht zu bewerkstelligen wäre. BECCS ist in den meisten Klimaszenarien bereits enthalten, und stellt daher eine wichtige Technologie dar.

### 1.2.3 Rahmenbedingungen in den Regionen

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die aktuelle Situation bezüglich CCS in verschiedenen Teilen der Welt. Hauptaugenmerk liegt dabei auf Projekten, die im Elektrizitätsbereich angesiedelt sind. Das bedeutet, dass vor allem die rechtlichen Rahmenbedingungen Emissionslimits von z.B. Kohlekraftwerken behandeln und nicht von der Stahlindustrie. Außerdem wurden die Informationen aus vielen verschiedenen Quellen (Regierungshomepage, Berichte von Forschungsinstituten, Gesetze ...) zusammengetragen, wobei allerdings keine Garantie auf Vollständigkeit gegeben werden kann, auch aus dem einfachen Grund, dass nicht immer alle Informationen zu einem Thema zugänglich sind (z.B.: Förderstruktur in China).

Nichtsdestotrotz stellt die folgende Auflistung einen guten und recht aktuellen Überblick über CCS Rahmenbedingungen in den einzelnen Regionen dar. Dadurch ist die Richtung, welche die Länder in Bezug auf CCS einschlägt, relativ gut abschätzbar, auch wenn ein Regierungswechsel den bisherigen Kurs von einem Tag auf den anderen auch wieder völlig umkehren kann (siehe Australien).

Bevor allerdings genauer auf die regionsspezifischen Rahmenbedingungen eingegangen wird, sei kurz auf Abbildung 1-17 verwiesen.

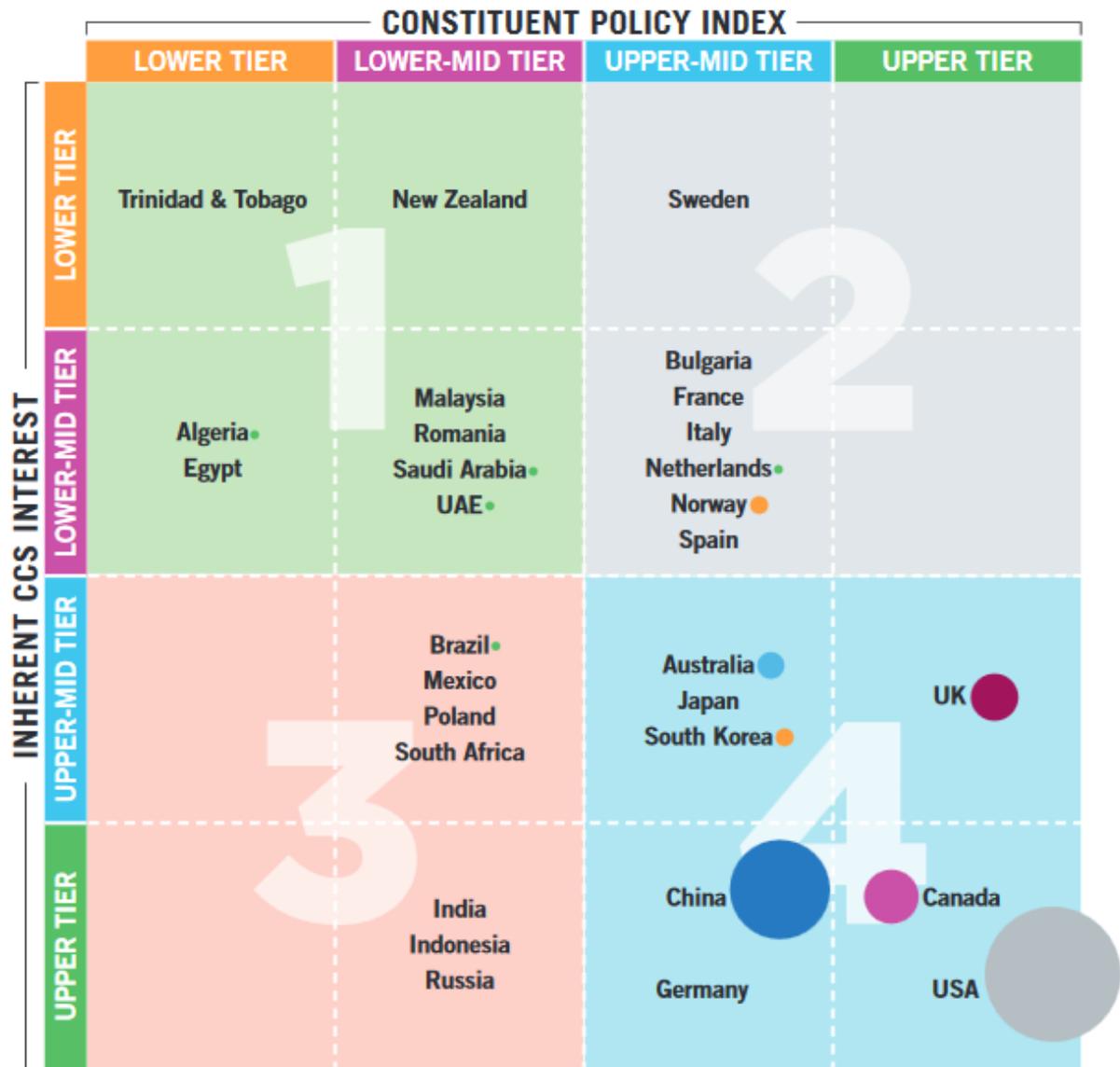


Abbildung 1-17: „CCS Policy Indicator Map“ (Quelle: GCCSI, 2015)

Das „Global CCS Institute“ hat im August 2015 eine Karte bezüglich der politischen Unterstützung in einzelnen Ländern der Welt im Vergleich zu deren notwendigem CCS Interesse (aufgrund deren CO<sub>2</sub> Emissionsquellen) erstellt. Obige Abbildung gibt die Ergebnisse für einige Länder wieder, wobei Teilnehmer im Quadrant 4 als Frontrunner in der CCS Branche angesehen werden können. Diese Karte deckt sich sehr gut mit den beobachteten weltweiten Projekten, da die meisten großen CCS Anlagen in Canada und den USA gebaut und betrieben werden.

## USA

Als weltweit zweitgrößter CO<sub>2</sub> Emittent hat sich die USA selbst verpflichtet, seine Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Zwischen 2006 und 2011 wurde der CO<sub>2</sub> Ausstoß um 7,5 % verringert, was mehr ist, als bei allen anderen 140 Staaten, die 2009 den „Copenhagen Accord“ im Zuge der Weltklimakonferenz unterzeichnet haben. Bis 2020 soll eine Reduktion von 17 % im Vergleich zu 2005 erreicht werden, bis 2030 von 30 %.

### **Rechtliche Rahmenbedingungen**

Da es in den USA 2009 und 2010 nicht möglich war, eine einheitliche Methode zu finden um CO<sub>2</sub> Emissionen zu besteuern, sind unterschiedliche Klima-Programme (Climate Action Plans ...) und –Initiativen (NA2050, WCI, RGGI, MGGRA, TCI ...) in den Bundesstaaten in Kraft. Allen gemein ist das Bekennen zu CCS als eine wichtige Methode zur CO<sub>2</sub> Reduktion. Meistens wird CCS noch mit EOR verknüpft, was der Technologie zusätzlich einen wirtschaftlichen Vorteil bringt.

Am 27.03.2012 hat die EPA (Environmental Protection Agency) einen Gesetzesvorschlag präsentiert, der den CO<sub>2</sub> Ausstoß neu gebauter fossiler Kraftwerke auf ca. 450 g CO<sub>2</sub> pro kWh beschränken soll. Allerdings haben die EVUs (Energieversorgungsunternehmen) die Möglichkeit, einen 30 Jahre Schnitt heranzuziehen, um das Emissionslimit zu erreichen. Das Gesetz ist noch in Begutachtung und noch nicht in Kraft (Stand Ende 2015).

### **Fördermechanismen und Zukunftspläne**

In Amerika obliegt es dem „Department of Energy (DoE)“ Projekte mit Bezug zu CCS zu fördern. Anhand der Entwicklung der jährlichen Fördersummen kann man leicht die Bedeutung dieser Technologie erkennen. In den Jahren von 1997 bis 2008 wurden ca. 900 Mio. USD (ca. 800 Mio. €) an Forschungsförderungen ausgezahlt, 2009 wurde das Budget bereits auf 3,38 Mrd. USD (ca. 3,00 Mrd. €) im Zuge des „American Recovery and Reinvestment Act (ARRA)“ erhöht. Bis September 2013 wurden aus diesem Topf Förderungen in Höhe von 3,23 Mrd. USD (ca. 2,87 Mrd. €) bewilligt. Im Juli 2013 kündigte das DoE an Anleihegarantien in der Höhe von 8 Mrd. USD (ca. 7,1 Mrd. €) für CCS Projekte zu übernehmen. Zusätzlich gibt es noch Förderungen vom „Advanced Research Projects Agency-Energy (ARPA-E)“ für sogenannte „Next Generation“-Technologien.

Diese extrem starke Förderstruktur ermöglicht es, dass insgesamt 19 große CCS Projekte wie z.B. FutureGen 2.0 oder Boundary Dam (Kooperation mit Kanada) realisiert werden können. Da knapp 80 % der Elektrizitätserzeugung in Amerika auf Kohle basiert, ist CCS, vor allem in Verbindung mit EOR ein wichtiger Zukunftszweig in der amerikanischen Wirtschaft.

## Kanada

Kanada bekennt sich sehr stark zu CCS, da durch mit CCS gekoppelte EOR Anlagen neben der CO<sub>2</sub> Minderung auch die Ölproduktion steigern. Außerdem verursachen Kohlekraftwerke ca. 75 % der Treibhausgasemissionen in der Elektrizitätswirtschaft und ca. 10 % der Gesamttreibhausgasemissionen.

### **Rechtliche Rahmenbedingungen**

Am 1. Juli 2015 trat in Kanada der „Canadian Environmental Protection Act (CEPA)“ mit neuen Emissionsstandards für Kohlekraftwerke in Kraft. Diese Regulierung bezieht sich nur auf neu gebaute Kraftwerke und solche, welche am Ende ihres Lebenszyklus stehen (Alter = 50 Jahre oder älter). Beide Arten müssen einen maximalen CO<sub>2</sub> Ausstoß vergleichbar mit NGCC-Kraftwerken von 420 g pro kWh aufweisen.

Sollte bei einem Kraftwerk (neu oder älter als 50 Jahre) eine CCS Technologie eingesetzt werden, kann diese Begrenzung unter bestimmten Voraussetzungen bis zum 31. Dezember 2024 ausgesetzt werden. Bei Kraftwerken, welche jünger als 50 Jahre, aber nicht neu sind, und die ein CCS System installieren, wird die Emissionsbegrenzung für zwei Jahre aufgehoben.

### **Fördermechanismen und Zukunftspläne**

Der nationale Fördertopf „Clean Energy Fund“, welcher eine Höhe von 795 Mio. CAD (ca. 548 Mio. €) aufweist, hatte seinen letzten Call 2009, voraussichtlich wird es keinen neuen Call geben. Die Förderungen der großen CCS Projekte in Kanada (Boundary Dam, Energy Quest ...) beruhen allerdings hauptsächlich auf Finanzierung der Provinzen, die eigene CCS Programme haben. Alberta stellt z.B. ein Budget von 1,3 Mrd. CAD (ca. 900 Mio. €) und Saskatchewan 1,24 Mrd. CAD (ca. 856 Mio. €) zur Verfügung.

Kanada will seine Treibhausgasemissionen bis 2020 um 17 % im Vergleich zu 2005 reduzieren. Insgesamt sollen von 2015 bis 2035 214 Mt CO<sub>2</sub> eingespart werden.

## China

China, als größter CO<sub>2</sub> Emittent, investiert mittlerweile sehr stark in CO<sub>2</sub> reduzierende Technologien. Dabei spielen Erneuerbare Energien und Atomkraftwerke eine große Rolle. Allerdings ist Kohle mit fast 70 % bei weitem der wichtigste Energieträger für die Stromproduktion. Wenn die CO<sub>2</sub> Minderungspläne umgesetzt werden sollen, kommt man in China um eine CCS Infrastruktur nicht herum. Der ständig wachsende Energiehunger der aufstrebenden Nation wird diese Nachfrage in Zukunft sicherlich noch weiter steigern.

## Rechtliche Rahmenbedingungen

Chinas derzeitige Regulationsmechanismen berufen sich auf den 13. Fünfjahresplan (gültig 2016 bis 2020). Die wichtigsten Punkte sind im Energiebereich:

- Reduktion des Energieverbrauchs um 15 % pro GDP im Vergleich zu 2015
- Reduktion der CO<sub>2</sub> Emissionen um 18 % pro GDP im Vergleich zu 2015
- Erhöhung des Anteils nicht fossiler Energieträger um 15 % bis 2020

Zusätzlich gibt es in einigen Provinzen Chinas ein separates Emissionshandelssystem, ähnlich dem EU Zertifikatehandel, allerdings bisher nur zu Evaluierungszwecken.

## Fördermechanismen und Zukunftspläne

In China gibt es zurzeit vier große Förderprogramme, die auf CCS Technologien angewendet werden können (Stand Ende 2015):

- Key Technologies Research and Development Program: Ein sehr breit gefächertes Programm, welches vom Volumen her das größte in China zu sein scheint. Genaue Zahlen sind leider nicht zu finden.
- 863 Program: Diese Programm nennt sich auch das „National Hi-tech Research and Development Program“. Der Fokus liegt auf Technologien, die rasch industriell umgesetzt werden können.
- 973 Program: Das ist das (Grundlagen-) Forschungsprogramm, welches sich besonders auf die sozio-ökonomischen Probleme Chinas im 21. Jahrhundert konzentriert. Energietechnologien gehören zu diesen Forschungsgebieten dazu.
- Torch Program: Hier sollen die anderen Forschungsprogramme zusätzliche Unterstützung erfahren, indem mit Hilfe des „Torch Programs“ die industrielle Realisierung neuer Technologien beschleunigt wird.

Es ist schwierig, genaue Daten zur Förderstruktur Chinas im Bereich CCS zu bekommen. Auf jeden Fall wird CO<sub>2</sub> Abscheidung in China schon seit zwei Jahrzehnten erforscht und ist noch immer ein wichtiges Thema. Zurzeit gibt es in China 12 große CCS Anlagen, doppelt so viele wie 2011. Weitere Anlagen sind bereits geplant und genehmigt, diese Zahl wird also weiter steigen. Die größten finanziellen Beiträge zu großen Forschungsprojekten (Huaneng GreenGen IGCC Project, Dongguan Taiyangzhou IGCC with CCS Project ...) liefern aber nicht die Förderprogramme, sondern die staatlichen EVUs.

Am 06. Mai 2014 wurde in Guangdong ein CCS-Forschungszentrum eröffnet. Ähnlich dem Technology Center Mongstad sollen verschiedene Pilotanlagen gebaut werden, um unterschiedliche Technologien miteinander vergleichen zu können. Außerdem soll 2016 bereits ein Demoprojekt gebaut werden.

## United Kingdom

Großbritannien hat Ende 2013 eine „Energy Market Reform (EMR)“ beschlossen, welche in dieser Dekade ein Gesamtbudget von 110 Mrd. GBP (ca. 139 Mrd. €) zur Verfügung hat. Bis 2030 sind 40 - 70 GW an neu installierter Leistung notwendig, welche erneuerbare, nukleare und CCS Technologien liefern soll. Damit verspricht sich die britische Regierung 250.000 neue Arbeitsplätze und speziell im Bereich CCS eine Technologieführerschaft weltweit.

### **Rechtliche Rahmenbedingungen**

Am 18. Dezember 2013 trat der „UK Energy Act 2013“ in Kraft, welcher erheblichen Einfluss auf die CCS Entwicklung in Großbritannien hat. Zwei Punkte sind hier besonders hervorzuheben:

- Emissions Performance Standard (EPS): Der neue Standard für neu gebaute fossile Kraftwerke sieht eine Beschränkung im CO<sub>2</sub> Ausstoß pro erzeugter kWh vor. Der Ausstoß ist mit 450 g CO<sub>2</sub>/kWh ca. auf die Hälfte des Ausstoßes von konventionellen Kohlekraftwerken beschränkt, allerdings ein wenig höher als die durchschnittlichen CO<sub>2</sub> Emissionen eines Gaskraftwerkes (ca. 400 g CO<sub>2</sub>/kWh). Neue Kohlekraftwerke müssen daher in Großbritannien eine CO<sub>2</sub> Minderungsmaßnahme vorsehen, allerdings gibt es eine 3-Jahres-Ausnahme, d.h. nach Inbetriebnahme des Kraftwerks hat der Betreiber drei Jahre Zeit, eine CO<sub>2</sub> Minderungsmaßnahme nachzurüsten. Diese Ausnahme gilt bis 2027.
- Contract for Difference (CfD): Dieser Punkt behandelt die Finanzierung von „Low Carbon Technologies“. Dabei werden Technologien gestützt, die in den Bereichen Erneuerbare Energien, Nuklearkraftwerke aber auch CCS fallen. Es handelt sich hierbei um langfristige Verträge mit der Regierung, die den Verkaufspreis einer MWh stützt, um Investitionen in (zurzeit noch teure) Technologien Finanzierungssicherheit zu bieten.

### **Fördermechanismen und Zukunftspläne**

Es gibt ein eigenes CCS-Förderprogramm (UK CCS Commercialisation Programme) im Umfang von 1 Mrd. GBP (ca. 1,27 Mrd. €), welches die Vorgaben von EPS und CfD beinhaltet.

Dieses Förderprogramm stellt aber nur die erste Phase der CCS Kommerzialisierung dar, zwei weitere Phasen sind geplant. Bis 2030 sollen in Großbritannien mindestens 13 GW mit CCS ausgerüstet sein.

## EU (ohne UK)

Die derzeitige Situation in Europa bezüglich CCS ist trotz ursprünglich ambitionierter Ziele als negativ zu betrachten. 2011 gab es noch 14 große CCS Projekte, heute sind es nur mehr fünf. Des Weiteren sind von den ursprünglich sechs Demoprojekten (in Deutschland, Großbritannien, Italien, Holland, Polen und Spanien) alle bis auf eines nicht mehr aktiv. Nur das „ROAD Projekt (NL)“ ist noch aktuell.

### **Rechtliche Rahmenbedingungen**

Alle Empfehlungen der EU Kommission bezüglich der Reduktion von CO<sub>2</sub> betonen die Wichtigkeit von CCS (z.B. Energiefahrplan 2050). Aus diesem Grund wurde das europäische Emissionsrechtssystem (ETS) eingeführt. Das ETS funktioniert nach dem Prinzip des „cap & trade“ – Beschränken und Handeln. Einerseits wird die Höhe der Treibhausgasemissionen beschränkt, andererseits können die Emissionsberechtigungen frei gehandelt werden. Dadurch soll ein ökonomischer Anreiz entstehen, den Ausstoß schädlicher Klimagase dort zu senken, wo es am effizientesten ist.

Zusätzlich gibt es seit 2009 eine CCS Directive, welche die unterirdische Speicherung von abgetrenntem CO<sub>2</sub> in den Mitgliedsstaaten regeln soll. Jedes Mitgliedsland ist verpflichtet, diese Richtlinie in nationales Gesetz umzuwandeln, wobei den Staaten allerdings freisteht, ob sie auf ihrem Hoheitsgebiet die CO<sub>2</sub> Speicherung ganz oder mit Einschränkungen erlauben, oder grundsätzlich verbieten.

### **Fördermechanismen und Zukunftspläne**

Zurzeit (Stand: 2017) gibt es ein neues multidisziplinäres EU F&E-Förderprogramm, welches von 2014 bis 2020 läuft und einen Umfang von 80 Mrd. € aufweist. „Horizon 2020“, so der Name des Programms, löst das 2013 abgelaufene Programm „FP7“ ab, und ist das weltweit größte transnationale Forschungsförderungsprogramm. Auch CCS ist ein gefördertes Forschungsgebiet. Allerdings werden CCS-Abscheidungsprojekte nur in der Höhe von 4 – 9 Mio. € gefördert, was für große Versuchsanlagen naturgemäß zu wenig ist.

Die Calls der großen Fördertöpfe (EEPR, NER300) sind bereits vorbei und die geförderten Projekte laufen bereits oder wurden aufgrund von Finanzierungslücken und behördlichen Problemen abgebrochen.

Speziell für die Forschung in der Schwerindustrie (Kohle und Stahl) gibt es allerdings noch eine weitere Fördermöglichkeit, den „Research Fund for Coal and Steel (RFCS)“. Doch auch hier ist das Fördervolumen zu gering für die Errichtung von großen Demo-Versuchsanlagen, allerdings stehen jedes Jahr insgesamt ungefähr 55 Mio. € für die Förderung von internationalen Projekten im Bereich Kohle (ca. 15 Mio €) oder Stahl (ca. 40 Mio. €) zur Verfügung.

## Australien

Australien hat vor, seine Treibhausgasemissionen bis 2020 um 25 % im Vergleich zu 2000 zu senken, allerdings nur, wenn es ein global verbindliches Ziel gibt, welches die CO<sub>2</sub> Konzentration in der Atmosphäre auf 450 ppm beschränkt. Sollte das nicht der Fall sein, ein 450 ppm Ziel aber angestrebt werden, erklärt sich Australien immerhin noch zu einer 15 %igen Treibhausgas-Reduktion bereit. Zusätzliche Voraussetzung ist, dass auch die Entwicklungs- und Schwellenländer Maßnahmen ergreifen, ihre Emissionen zu senken, und dass die Industriestaaten ähnliche Verpflichtungen wie Australien eingehen.

Auf jeden Fall ist aber zumindest eine Reduktion um 5 % angestrebt, was die starken Bemühungen Australiens vor allem im Bereich CCS erklärt. Immerhin basieren 64 % (EWP, 2015) der Stromversorgung auf Braun- und Steinkohle, der Rest teilt sich zwischen Gas- und Wasserkraftwerken auf. Solar- und Windenergie spielen eine eher untergeordnete Rolle. Schon um die selbst auferlegten Reduktionsziele zu erreichen, ist CCS daher eine der wenigen möglichen (leistbaren) Technologien in Australien.

Allerdings hat die Parlamentswahl am 7. September 2013 so ziemlich alles verändert. Nachdem die bürgerlich-liberale Partei mit Tony Abbott die Wahl gewonnen hat, wird eine Menge im Bereich der CCS Förderung und Forschung verändert. Neben Beenden des Emissionshandelssystems ist auch die Förderstruktur für CCS Technologien extrem reduziert worden.

### **Rechtliche Rahmenbedingungen**

In Australien wurde am 8. April 2015 das „Energy White Paper“ veröffentlicht. Inhalt ist die zukünftige Entwicklung der Energiebranche.

Bereits Ende 2013 wurde das „Emissions Reduction Fund White Paper“ veröffentlicht, welches die Förderungen in Bezug auf Emissionsreduzierungsmaßnahmen regelt. CCS ist explizit aufgenommen und wird unter der Regierung Abbott nicht gefördert.

Auch Australien hatte ein Emissionsrechtehandelssystem, welches allerdings ab 1. Juli 2014 von der im letzten Jahr neu gewählten Regierung wieder abgeschafft wurde. Als Begründung sind wirtschaftliche Nachteile sowohl für Privathaushalte als auch für Industrie angeführt.

### **Fördermechanismen und Zukunftspläne**

Im Großen und Ganzen werden mit den Fördermitteln des CCS Flagship Program große CCS Projekte unterstützt. Das ursprüngliche Budget von ca. 1,7 Mrd. \$ (ca. 1,17 Mrd. €) wurde nach den Parlamentswahlen 2013 drastisch gekürzt. Bis 2017 werden über drei Jahre jeweils 495,3 Mio. \$ dem Budget entnommen. Der Rest von 191,7 Mio. \$ (ca. 132,2 Mio. €) gilt dann als gesamtes Fördervolumen über sieben Jahre.

Mit diesen Mitteln lassen sich keine großen CCS Projekte realisieren, wodurch manche Forschungsvorhaben bereits abgebrochen oder stark reduziert wurden. Es wurden auch die allge-

meinen Forschungsmittel enorm reduziert, welche im nationalen Forschungsbereich (CSIRO) CCS-Forschung ebenfalls auf ein Minimum beschränkt hat.

Zwar hat Australien noch den Ruf eines „Technology-Leaders“ im CCS-Bereich, sollte sich an der Förderstruktur in nächster Zeit allerdings nichts ändern, werden sie ihren technologischen Vorsprung sicher bald verlieren.

### Japan

Nach der Atomkatastrophe in Fukushima und der daraus resultierenden Abschaltung von fast allen Atomkraftwerken, war der japanische Staat aus wirtschaftlichen Gründen gezwungen, seine fossil befeuerten Kraftwerke zu reaktivieren. Der dadurch erhöhte CO<sub>2</sub> Ausstoß stand im Widerspruch zu den vereinbarten Reduktionszielen von 25 % bis 2020 im Vergleich zu 1990. Die japanische Regierung revidierte daher dieses Ziel und definierte ein neues: 3,8 % Treibhausgas-Reduktion bis 2020 im Vergleich zu 2005.

Auch dieses reduzierte Ziel ist allerdings ohne CCS mit verträglichem finanziellem Aufwand nicht erreichbar. Daher führt Japan sein bereits seit 25 Jahren bestehendes CCS Forschungsprogramm auch weiterhin fort, und bleibt damit eine der führenden Nationen in der CCS Forschung.

### **Rechtliche Rahmenbedingungen**

Seit September 2007 ist in Japan das „Law for the Prevention of Marine Pollution and Maritime Disasters (Marine Pollution Prevention Law)“ in Kraft, welches offshore CO<sub>2</sub> Speicherung in großen Mengen erlaubt. Zusätzlich gibt es seit 2008 noch eigene Richtlinien „For safe operation of a CCS demonstration project“.

Im Mai 2008 ist eine eigene Firma gegründet worden (Japan CCS Co., Ltd.), welche den größten Teil der CCS-Forschungstätigkeit in Japan koordiniert und verwaltet. Diese Organisation wird außerdem von 36 Industriepartnern aus verschiedenen CO<sub>2</sub> intensiven Branchen gefördert und unterstützt.

Wie bereits erwähnt hat sich Japan außerdem dazu verpflichtet, seine Treibhausgasemissionen bis 2020 um 3,8 % im Vergleich zu 2005 zu reduzieren. Weiters ist im strategischen Energieplan von 2010 die Einführung der CCS Technologie für Kohlekraftwerke vorgesehen. Neu gebaute Kraftwerke müssen mittlerweile auch CCS-ready sein.

### **Fördermechanismen und Zukunftspläne**

Bereits seit 1980 gibt es in Japan CCS Forschung, inklusive CO<sub>2</sub> Speicherevaluierung. Nachdem die Untersuchung der Realisierbarkeit und die Kartierung von onshore und offshore Speichern positiv beendet worden zu sein scheint, konzentriert sich die heutige Forschungstätigkeit hauptsächlich auf verschiedene CO<sub>2</sub> Abscheidetechnologien.,

## Südkorea

Südkorea ist mittlerweile der siebtgrößte Treibhausgasemittent. Da im 6. Energie-Versorgungsplan aber weitere Elektrizitätswerke im Umfang von ca. 15 GW geplant sind, welche sich auf 14 Kohle- und 4 Gaskraftwerke aufteilen, sind CO<sub>2</sub> Minderungsmaßnahmen notwendig. Dazu hat der Staat einen CCS-Masterplan erstellt (Dauer: 01.11.2011 bis 31.05.2020) durch den Technologien zur CO<sub>2</sub> Reduktion stark gefördert werden. Immerhin ist das erklärte Ziel, die Treibhausgasemissionen um 30 % im Vergleich zum „Business-as-usual (BAU)“ Fall bis 2020 bzw. um 4 % im Vergleich zu 2005 zu reduzieren. Allein an diesen Zahlen sieht man, dass Korea eine extrem schnell wachsende Nation ist, die den höchsten prognostizierenden Treibhausgasanstieg aller 34 OECD-Staaten bis 2020 aufweist.

### **Rechtliche Rahmenbedingungen**

Seit 29. Dezember 2009 gibt es in Südkorea einen „Framework Act on Low Carbon Green Growth“, in dem verschiedene Maßnahmen zur Treibhausgasreduzierung thematisiert sind. Neben einem eigenen Emissionshandelsgesetz sind in diesem Regelwerk auch Minderungsziele und Fördermaßnahmen aufgeführt, sowie die Gründung neuer Initiativen in den Ministerien. Neben der Erhöhung der Kapazitäten für erneuerbare Energien ist auch CCS eine wichtige Maßnahme um die CO<sub>2</sub> Reduktionsmaßnahmen zu erreichen.

Ab 1. Jänner 2015 gibt es in Südkorea als drittes Land in der Region (nach Australien und Neuseeland) ein Emissionsrechtehandelssystem. Dabei werden ca. 60 % der Treibhausgasemissionen des Landes erfasst. Das System ist in drei Phasen aufgeteilt, wobei in der ersten Phase (2015 – 2017) noch 100 % der Zertifikate frei vergeben werden, in der zweiten Phase (2018 – 2020) werden mindestens 3 %, ab der dritten Phase (2021 – 2026) mindestens 10 % versteigert. In gewissen Ausnahmefällen, die unter dem Begriff „energy-intensive and trade-exposed (EITE)“ zusammengefasst werden, wird es auch nach Phase 3 eine 100 % freie Zertifikatezuteilung geben, wenn bestimmte Voraussetzungen erfüllt sind.

### **Fördermechanismen und Zukunftspläne**

Von 2000 bis 2010 investierte Korea bereits 106,9 Mrd. KRW (ca. 80,9 Mio. €) in CCS Forschung und von 2010 bis 2012 nochmals 138,4 Mrd. KRW (ca. 104,7 Mio. €).

Im Juli 2010 ist der „CCS Master Plan“ verabschiedet worden und in Kraft getreten. Fünf Ministerien sind daran beteiligt. Auf diese Ministerien verteilt sich das CCS R&D Fördervolumen in der Höhe von 1,97 Bio. KRW (ca. 1,49 Mrd. €). Der größte Teil der Förderung soll für zwei Demonstrationsprojekte verwendet werden, die bis 2020 erbaut werden sollen. Zusätzlich werden mit diesen Förderungen Versuchsanlagen unterstützt (10 MW „Advanced Amine Absorption“, 10 MW „Dry regenerable sorbent CO<sub>2</sub> capture“, Feed Study für ein 100 MWe Oxyfuel Kraftwerk, ein „CO<sub>2</sub>-storage“ Projekt), die alle bereits in Betrieb sind (die meisten seit 2014).

Auch der staatliche Energiekonzern KEPCO wendet ein Forschungsvolumen von 1,14 Bio. KRW (ca. 0,86 Mrd. €) für CCS Forschung auf. Die beiden Fördervolumina sollen gebündelt für die großen Demoprojekte verwendet werden. Zusätzlich wird noch am Risk Management, CO<sub>2</sub> Transport, CO<sub>2</sub> Speicherung (offshore) und an der rechtlichen Situation geforscht. Damit ist die gesamte CCS Kette (Capture, Transport, Speicherung) mit allen notwendigen Seitengliedern (HSE, rechtl. Regelwerk) abgebildet.

### Zusammenfassung

Auch wenn in Europa der Eindruck erweckt wird, dass CCS in nächster Zeit keine wichtige Stellung im globalen Klimaschutzprogramm einnehmen wird, so zeigt doch ein Blick auf den Rest der Welt vorrangig genau das Gegenteil. Wichtige Staaten (USA, China, Japan, Südkorea, UK ...) forcieren die CCS-Technologie, und setzen mit immensen nationalen Förderprogrammen das um, was in Europa unmöglich erscheint.

2014 ist bereits ein Demoprojekt in Betrieb gegangen (Boundary Dam), 2016 werden weitere folgen. Aber nicht nur die Abtrennung von CO<sub>2</sub> wird bereits großtechnisch untersucht, auch die Speicherung kann bereits auf Erfahrungen zurückgreifen (FutureGen, Ketzin, Gorgon ...), und in den USA ist bereits ein 7200 km langes CO<sub>2</sub>-Pipeline-Netz installiert und in Betrieb. CCS wird auch im neuen IPCC Bericht als beinahe alternativlose Technologie betrachtet, wenn die Klimaschutzziele zum Erfolg führen sollen.

All diese Erfolge zeigen, dass das Thema CCS weltweit großes Interesse besitzt, und in nächster Zeit sicherlich weiter verfolgt werden wird.

### 1.3 Zielsetzung

CO<sub>2</sub>-Abscheidung mittels Sprühwäscher-Verfahren bietet interessante Möglichkeiten der Reduktion von Betriebs- und Investitionskosten. Durch die höhere Gasgeschwindigkeit im Wäscher kann der Querschnitt desselben reduziert werden, ebenso wird der Druckverlust durch das Fehlen von Störkörpern (Füllkörper, Packungen) verringert. Des Weiteren sind Sprühwäscher mit einem Durchmesser von ca. 24 m bereits in Betrieb (Kraftwerk Neurath), welche ein Rauchgasvolumen von bis zu 5 Mio. Nm<sup>3</sup>/h behandeln können. Bei diesen großen Dimensionen können bei Packungskolonnen mitunter statische aber auch verteilungstechnische Probleme auftreten, welche zu höheren Kosten oder schlechterer Performance führen würden.

Um die Eignung von Sprühwäschern für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung zu untersuchen, wird im Zuge dieser Dissertation im Technikum der Montanuniversität Leoben eine Laboranlage errichtet, getestet und kontinuierlich betrieben. Parallel dazu wird eine Versuchsanlage am EVN Kraftwerksstandort Dürnröhr ausgelegt und gebaut, welche mit einer für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung geeigneten Packung bestückt ist. Durch die Dimensionen der Packungskolonne (in Bezug auf die Höhe) und die Beschickung mit realem Rauchgas eines Steinkohlekraftwerks, sind die erhaltenen Ergebnisse mit denen größerer Anlagen gut vergleichbar.

In beiden Versuchsanlagen sollen verschiedene Abscheideversuche durchgeführt werden, welche Aufschluss über die Eignung der Apparatetypen bezüglich ihrer CO<sub>2</sub>-Abscheideperformance geben sollen. Zusätzlich dienen diese Versuche der Validierung von Simulationen, welche in Matlab® durchgeführt werden. Auch für den Sprühwäscher wird ein eigenes Matlab® Programm geschrieben. Um das Modellpaket anwenderfreundlich zu gestalten, wird eine einfach bedienbare GUI-Umgebung entwickelt und mittels eines geeigneten Compilers in ein auf Windows lauffähiges Programm umgewandelt. Es wird auf Abscheidevorgänge verzichtet, und in erster Linie das hydraulische Verhalten der Apparate abgebildet. Zusätzlich werden in Matlab® Tools zur Berechnung des chemischen Gleichgewichtes und von VLE-Kurven erstellt.

## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Themen, die im Zuge der Arbeit behandelt werden. Es werden die Grundlagen der chemischen CO<sub>2</sub> Absorption, der verwendeten Apparatechnik erklärt und ein kurzer Überblick über das angewandte Programmierwerkzeug Matlab® gegeben.

### 2.1 Absorption

Beim Abscheideprozess von CO<sub>2</sub> aus einem Rauchgasstrom in eine Flüssigphase sind zwei Formen der Absorption vorhanden, die physikalische und die chemische Absorption. Die nächsten beiden Abschnitte erläutern zusammengefasst den Unterschied zwischen diesen beiden Vorgängen.

#### 2.1.1 Physikalische Absorption

Unter physikalischer Absorption versteht man ein Lösen von Gasmolekülen in einer Flüssigphase. Die Fähigkeit zur Aufnahme von Gasen wird durch das Henry-Gesetz beschrieben:

$$p = K_H^{pc} * c_1 \quad \text{Gl. 2-1}$$

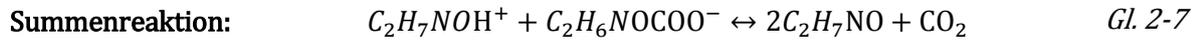
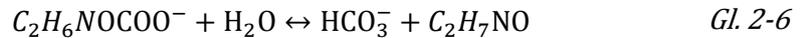
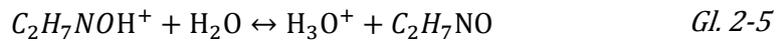
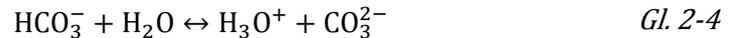
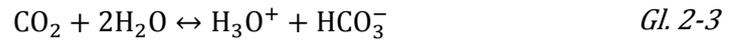
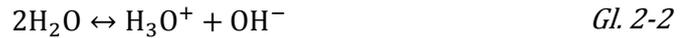
Das Henry-Gesetz gibt also den Zusammenhang zwischen der Konzentration des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit und dem Partialdruck in der Gasphase wieder. Da die Henry-Konstante temperaturabhängig ist, wird sie meistens auch als Henry-Koeffizient angegeben.

Streng genommen ist das Henry-Gesetz nur bei geringen Drücken und sehr starker Verdünnung ohne chemische Reaktion gültig. Dies ist bei einer Lösung von CO<sub>2</sub> in Wasser nicht der Fall, da CO<sub>2</sub> im Wasser zu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> weiterreagiert. Hier handelt es sich also um ein chemisch wirksames Absorptionsmittel, weshalb man genau genommen schon von chemischer Absorption sprechen muss.

#### 2.1.2 Chemische Absorption

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der Aufnahme von CO<sub>2</sub> in Wasser bereits um chemische Absorption, da das Gasmolekül eine chemische Reaktion im Absorptionsmedium eingeht, und dadurch stärker gebunden wird. Dieser Effekt ist bei CO<sub>2</sub> Abscheideanlagen durchaus erwünscht, da vor allem bei niedrigen Partialdrücken, wie sie in Kraftwerksrauchgasen vorkommen, die CO<sub>2</sub> Aufnahme viel zu gering wäre. Um das Ganze noch zu unterstützen, werden zusätzlich chemisch wirkende Mittel zugesetzt. Als Referenzmedium hat sich in den letzten Jahren eine 30% Monoethanolaminlösung (MEA) durchgesetzt.

Bei der chemischen Absorption von CO<sub>2</sub> in MEA finden folgende Reaktionen statt (Zhang et al., 2011):



Durch die Bindung des  $\text{CO}_2$  Moleküls an das Monoethanolamin und die Bildung des Carbamat-Anions wird die Aufnahmekapazität des Absorptionsmediums stark erhöht. Wie in der Summenreaktion bei Gl. 2-57 erkennbar ist, kann ein vorhandenes MEA-Molekül 0,5  $\text{CO}_2$  Moleküle binden bei 15 kPa (entspricht in etwa dem  $\text{CO}_2$  Partialdruck des Rauchgases eines Steinkohlekraftwerks), was sich auch in den Gleichgewichtskurven in Abbildung 2-1 zeigt.

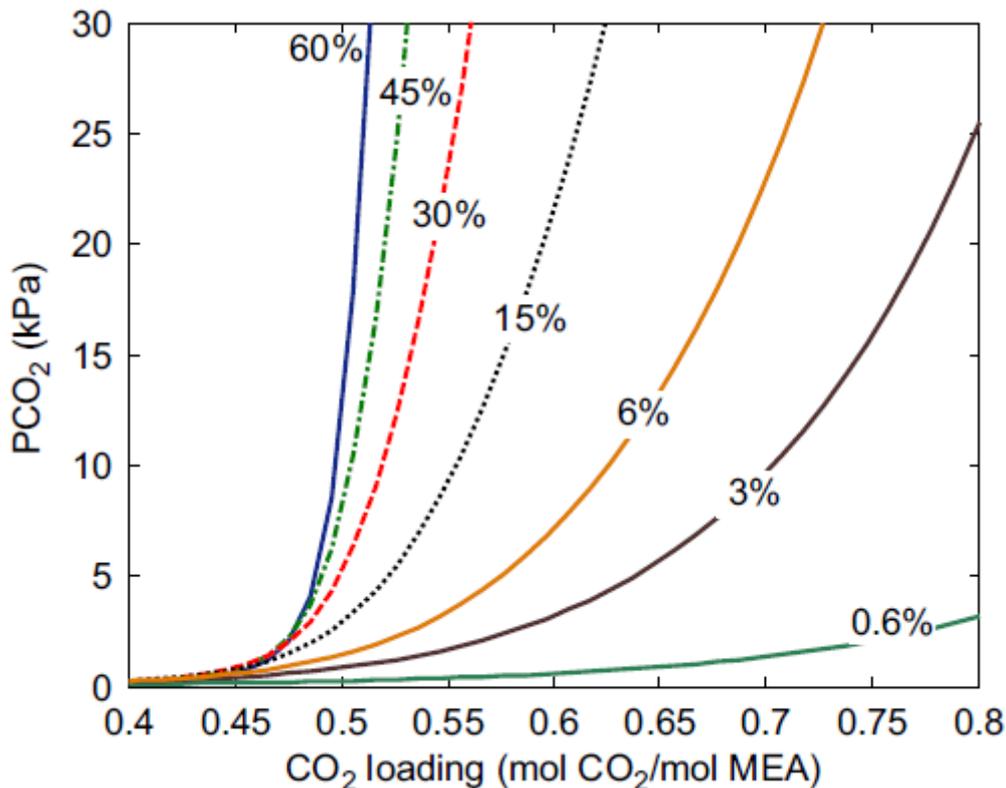


Abbildung 2-1: Gleichgewichtskurven bei unterschiedlichen MEA Konzentrationen (Aronu et al., 2011)

Die Abweichungen der Kurven kommen durch die zusätzliche chemische Absorption im Medium Wasser zustande. Das zeigt sich auch dadurch, dass bei einer höheren MEA Konzentration (z.B.: 60 %) eine  $\text{CO}_2$  Beladung über 0,5  $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$  nicht mehr möglich ist, auch wenn der Partialdruck erhöht wird. Je größer der Wasseranteil ist, desto stärker ist der Einfluss der  $\text{CO}_2$  Aufnahme im Wasser. Würde reine MEA verwendet werden (nur hypothetisch, da Wasser für die Reaktionen notwendig ist), wäre ebenfalls eine Beladung von 0,5  $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{Amin}}$  das Maximum.

Eine 30 %ige MEA Lösung als Absorptionsmedium ist ein guter Kompromiss, der Faktoren wie Korrosion, Kosten, Abscheidekapazität, Reaktionsgeschwindigkeit und Handhabung zueinander in Bezug setzt. Es gibt auch Anlagen, welche eine 40 %ige MEA Lösung verwenden, allerdings müssen hier höhere Anforderungen an die Materialbeständigkeit gestellt werden.

## **2.2 *Apparatetechnik***

Für die großtechnische Reduzierung von CO<sub>2</sub> gibt es mehrere Möglichkeiten und dementsprechend auch unterschiedliche Apparatetypen. In der vorliegenden Arbeit soll im speziellen aber nur auf die CO<sub>2</sub>-Abscheidung in einem dem Kraftwerk nachgeschaltetem Absorptionsprozess mittels Wäscherapparaten genauer eingegangen werden. Da sich die Arbeit auf Packungs- (bzw. Füllkörper-) Kolonnen und Sprühwäscher bezieht, werden auch andere mögliche Absorptionsapparate (z.B.: Blasensäulenreaktor) nicht weiter beschrieben. In den folgenden Kapiteln werden die Eigenschaften und die speziellen Eigenheiten der betrachteten Abscheideapparate erläutert.

### **2.2.1 Füllkörperkolonne**

Bei einem Absorptionsprozess tritt meist das Gas am Boden einer Kolonne ein und die Flüssigkeit am Kopf. Die Medien bewegen sich im Gegenstrom zueinander, wodurch bei richtiger Auslegung der Parameter eine gute Durchmischung gegeben ist. Wären keine Füllkörper in der Kolonne angebracht, würde es sich um eine Fallfilmkolonne handeln, bei der nur die Oberfläche des Rieselfilms als Reaktionsfläche angesehen werden kann. Diese Oberfläche ist annähernd ident mit der Innenwand der Kolonne. Eine Trennaufgabe (flüssig-flüssig, gas-flüssig) benötigt allerdings eine große Oberfläche zwischen den miteinander in Zusammenhang stehenden Medien. Diese Oberflächenmaximierung wird meist mittels Füllkörper erzeugt, die in einer mehr oder weniger losen Schüttung in den Trennapparat eingebracht sind.

Die richtige Auswahl des Füllkörpers ist hier entscheidend für eine optimale Trennung. Neben der generierten Oberfläche, sind hydraulische Parameter und chemische Beständigkeit ausschlaggebend für den optimalen Betrieb einer Füllkörperkolonne. Mittlerweile gibt es eine Fülle an unterschiedlichsten Füllkörpern, welche für fast jede Aufgabe geeignet sind. Eine kleine Auswahl ist in Abbildung 2-2 ersichtlich.



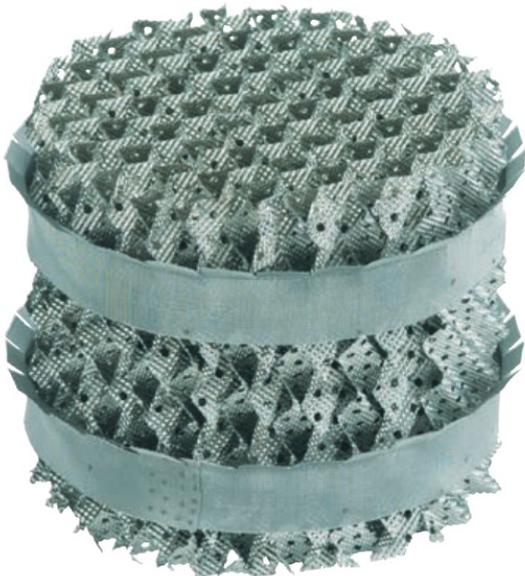
*Abbildung 2-2: Regellose Füllkörper (Quelle: Raschig GmbH)*

Je nach Geometrie des Füllkörpers kann eine gefüllte Kolonne nach einer gewissen Betriebsdauer zusammenpacken und die Füllkörperhöhe um ca. 10 % verringern. Prinzipiell sollten die Abscheidecharakteristika und der Gesamtdruckverlust nur gering beeinflusst werden, da durch die nun dichtere Schüttung die theoretische Austauschoberfläche in dem Maß steigt, wie die Höhe der Schüttung sinkt. Auch der Druckverlust sollte annähernd gleich bleiben, da zwar pro Meter ein höherer Druckverlust auftreten wird, die Gesamthöhe allerdings reduziert wird. Diese beiden Vorkommnisse heben sich daher wieder auf.

Allerdings empfehlen Füllkörperhersteller dennoch, den durch die Kompaktierung frei werdenden Raum wieder mit Füllkörper aufzufüllen. Grund dafür ist die Aufgabe der Flüssigkeit auf die Schüttung, welche möglichst gleichmäßig erfolgen soll. Der Flüssigkeitsverteiler über der Schüttung verteilt die Flüssigkeit zwar gleichmäßig, aber wenn der Abstand bis zu den Füllkörpern zu groß wird, kann es durch die Gasgeschwindigkeit vorkommen, dass die Flüssigkeit ungünstig abgelenkt wird. Daher sollte die Schüttung möglichst nahe unter dem Flüssigkeitsverteiler anfangen. Bei einer Schüttungshöhe von fünf Metern (was für manche Anwendungen eine durchaus gängige Höhe darstellt), würde der Abstand durch die Neustrukturierung der Füllkörper bereits einen halben Meter betragen, was, wie soeben beschrieben, unerwünscht ist. Durch dieses Wiederauffüllen wird allerdings der gesamte Druckverlust erhöht, wodurch die Betriebskosten der Anlage steigen könnten. Eine höhere Austauschoberfläche ist aber ebenfalls eine Konsequenz dieser Auffüllung, was eine Verminderung der notwendigen Flüssigkeit, oder eine höhere Gasgeschwindigkeit möglich machen könnte. Eine optimale Auslegung eines solchen Abscheideapparates ist dementsprechend von vielen Faktoren abhängig, die je nach Anwendungsfall unterschiedlich sind.

## 2.2.2 Packungskolonne

Eine Packung ist die logische Weiterentwicklung eines Füllkörpers. Die allgemeinen Nachteile von Füllkörperschüttungen werden mit strukturierten Packungen größtenteils gemindert. Packungen besitzen bei gleicher Oberfläche zumeist eine höhere Belastungskapazität, was eine Verkleinerung der Kolonne möglich macht. Der Druckverlust ist ebenfalls reduziert, wodurch die Betriebskosten der Anlage gesenkt werden können. Weitere Vorteile sind die geringere Randgängigkeit, die gleichmäßige, da gerichtete Strömung durch den Apparat und bei gleichen Druckverlustwerten meist eine größere Austauschoberfläche. Nachteile sind der höhere Preis und der aufwändigere Einbau der Packungen. Allerdings wird weder ein engmaschiger Auflage- noch Niederhalterost benötigt, da die Packung auf einem einfachen, weitmaschigen Gitter aufliegen kann.



*Abbildung 2-3: Strukturierte Packung (Quelle: Sulzer Chemtech Ltd.)*

Es gilt also je nach Anwendungsfall abzuwägen, ob regellose Füllkörper oder Packungen verwendet werden. Für die Entscheidung maßgebend sind unter anderem Parameter wie Kapazität, Verschmutzungsgrad, Abscheideleistung, Preis oder zulässiger Druckverlust. Es fließen normalerweise auch noch weitere Einflussfaktoren in die Auswahl ein. Die Verfügbarkeit unterschiedlichster Packungsgeometrien und Materialien macht es möglich, für einen speziellen Anwendungsfall die genau passende Packung zu finden.

## 2.2.3 Sprühwäscher

Sprühwäscher unterscheiden sich von Füllkörper- oder Packungswäscher dadurch, dass sie keine fixen Einbauten (außer den Sprühebene) in der Kolonne besitzen. Dadurch ist bei gleichem oder geringerem Druckverlust eine höhere Gasgeschwindigkeit in der Kolonne im Vergleich zu

gepackten Kolonnen möglich. Durch die höheren Gasgeschwindigkeiten kann der Wäscher schmaler gebaut werden, was sich positiv in den Investkosten widerspiegelt. Auch fehlen weitere Kolonneneinbauten, die in den gepackten Kolonnen obligatorisch sind, wie zum Beispiel Flüssigkeitsverteiler oder Auflageroste. Ein weiterer Vorteil ist die Flexibilität des Wäschers. Bei gepackten Kolonnen gibt es eine Untergrenze, ab der eine gleichmäßige Verteilung in der Packung immer unwahrscheinlicher wird. Es bilden sich Kanäle aus, wodurch ein Kontakt zwischen Gas und Flüssigkeit erschwert wird. Bei Sprühwäschern, welcher meist aus mehreren Sprühebene besteht, können je nach Lastfall die Sprühebene an- und ausgeschalten werden. Jede Ebene ist darauf ausgelegt, den gesamten Wäscherquerschnitt zu berieseln, wodurch eine Kanalbildung eher vermieden wird. Die optimale Ausrichtung und Auswahl der Düsen ist hierbei essentiell.

Nachteilig ist die geringere Stoffaustauschoberfläche, welche sich durch die Tröpfchengröße und die Menge des versprühten Absorptionsmediums definiert. Je feiner die Tropfen sind, desto höher ist zwar scheinbar die aktive Oberfläche, allerdings wird durch den Tropfenaustrag, der bei kleinen Tropfen stärker in Erscheinung tritt, die Zahl der sich im Wäscher befindlichen Tropfen wieder verringert, was eine Reduktion der Oberfläche nach sich zieht. Außerdem bedingt eine Verkleinerung der Tropfengröße einen höheren Vordruck an der Düse, wodurch die Leistung der Absorptionsmittelpumpen höher wird, weshalb wiederum die Invest- und Betriebskosten erhöht werden. Ein weiterer Nachteil ist die große Waschmittelmenge, welche aufgrund der geringeren Oberfläche und der kürzeren Verweilzeit wegen der höheren Gasgeschwindigkeiten notwendig ist.

Die riesige Auswahl von Düsen und die Varianten der Düsenausrichtung und Anordnung lassen auch bei Sprühwäschern wieder ein optimales Auslegen auf den Anwendungsfall zu. Bisher wurden Sprühwäscher für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung nur am Rande betrachtet. Die große notwendige Austauschoberfläche ist meist das Argument gegen diesen Apparatetyp. Allerdings bietet der Sprühwäscher vor allem im großtechnischen Kontext unwiderlegbare Vorteile. Sprühwäscher wurden schon mit einem Durchmesser von 24 m gebaut (KW Neurath), welche bis zu 5 Mio. Nm<sup>3</sup>/h behandeln können. Um die gleiche Menge mithilfe einer Packung abzuscheiden müssten zwei Packungswäscher zu je ca. 20 m gebaut werden. Allerdings gibt es für diese Dimensionen bis dato noch keine Referenzen für Abscheideanlagen. Hier würde man sich also auf Neuland begeben. Diese großen Dimensionen in Verbindung mit einer für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung notwendigen Packungshöhe stellen ganz neue Herausforderungen an das Engineering. Geeignete Unterkonstruktionen, die die Packung halten können, geringe Toleranzen beim Flüssigkeitsverteiler über den gesamten Querschnitt und eine gute Gasverteilung sind nur einige der Fragestellungen bei großen Kolonnen, die bei Sprühwäschern mittlerweile großtechnisch schon gelöst sind. Aus diesem Grund werden Abscheideanlagen mit Durchmessern über 20 m noch nicht gebaut.

## 2.2.4 Kolonneneinbauten

Ebenso wichtig für einen optimalen wie kostengünstigen Betrieb eines Abscheideapparates ist auch die richtige Auslegung der notwendigen Kolonneneinbauten, welche maßgeblich die Performance beeinflussen können. Nachfolgend sind die üblichen Einbauten kurz erklärt.

### Gasverteiler

Gasverteiler können, müssen aber nicht in Kolonnen eingebaut sein. Der Vorteil einer guten Gasverteilung ist eine gleichmäßige Belastung des Abscheideapparates und dadurch eine gute Abscheideleistung ohne Schief lagen oder ähnlichem. Bei Füllkörper- oder Packungskolonnen geht man aufgrund des Druckverlustes der Packung davon aus, dass sich die Gasströmung innerhalb eines halben Meters vergleichmäßigt, sollte sie nicht bereits gleichverteilt sein. Durch die Vergleichmäßigung in der Packung verliert man einen halben Meter, welcher in Bezug auf die Abscheidekapazität berücksichtigt werden muss.

Bei Sprühwäschern ist die Gasgleichverteilung noch wichtiger, da der Druckverlust, welcher durch das Tropfenregime entsteht, oft nicht ausreicht, das Gas gleichmäßig nach oben strömen zu lassen. Allerdings behilft man sich bei Sprühwäschern mit CFD (Computational Fluid Dynamics) Berechnungen, welche die Strömungszustände im Wäscher abbilden können. Durch die geschickte Auslegung des Gaseinlasses und die richtige Anordnung der Düsen, die Düsenauswahl und die Betriebsparameter lässt sich eine Vergleichmäßigung gut erzielen. Je größer der Wäscher wird, desto komplizierter wird die Auslegung diesbezüglich.

Es gibt unterschiedliche Arten der Gasverteiler: die simpelste Variante wurde bereits erwähnt, ein gut ausgelegter Gaseinlass, um die erfahrungsgemäß notwendigen Gasgeschwindigkeiten zu erreichen, welche in zusätzlichen CFD Berechnungen ermittelt wurden. Eine weitere, relativ einfache Variante, sind Leitbleche, welche die Gasströmung wie erwünscht lenken. Auch hier werden normalerweise CFD Berechnungen durchgeführt, um solche Leitbleche korrekt auszulegen und den auftretenden Druckverlust zu minimieren. Neben diesen einfachen Möglichkeiten gibt es eine Reihe unterschiedlichster Einbauten (statische Mischer, Vergleichmäßigungspackungen, diverse Geometrien) von verschiedenen Firmen. Diese Einbauten haben gemeinsam, dass ein Kompromiss zwischen Druckverlust und Vergleichmäßigung angestrebt wird.

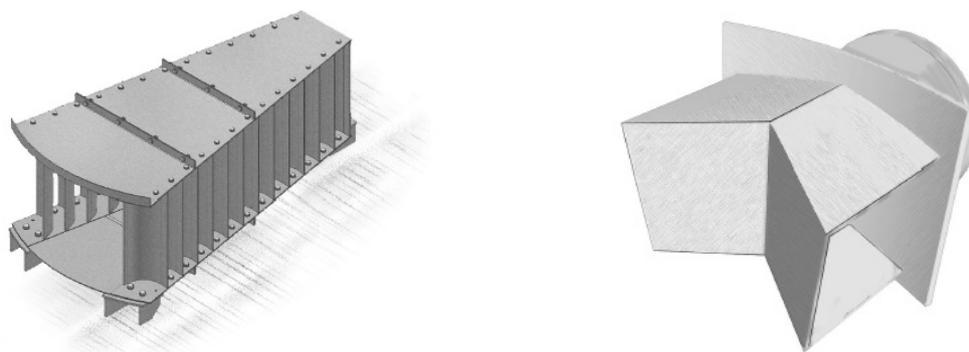


Abbildung 2-4: Gasverteiler (Quelle: Koch-Glitsch)

## Tragrost

Tragroste werden nur bei Füllkörper- oder Packungswäschern benötigt, wobei es auch bei diesen beiden Varianten bereits Unterschiede gibt. Tragroste haben die Aufgabe, die darüber liegende Schüttung zu halten. Je nach Geometrie und Größe der Füllkörper ist auch der Tragrost unterschiedlich designt. Auch ein simples Gitter erzeugt bereits einen messbaren Druckverlust, weshalb eine möglichst große Maschenweite angestrebt wird. Eine weitere Variante ist auch, eine nominal 100 %ige (oder höhere) Durchlässigkeit zu erzeugen, indem der Tragrost wie ein Trapezblech geformt ist, welcher mit Löchern und Kanälen perforiert ist.

Bei einer Packungskolonne genügen normalerweise Verstrebungen in einem ausreichenden Abstand zueinander, da sich die Packung selbst trägt. Doch auch hier wird versucht, mit einer geringen Anzahl von Versperrungen auszukommen, da sich bereits Druckverluste von 0,1 mbar in den Betriebskosten bemerkbar machen.

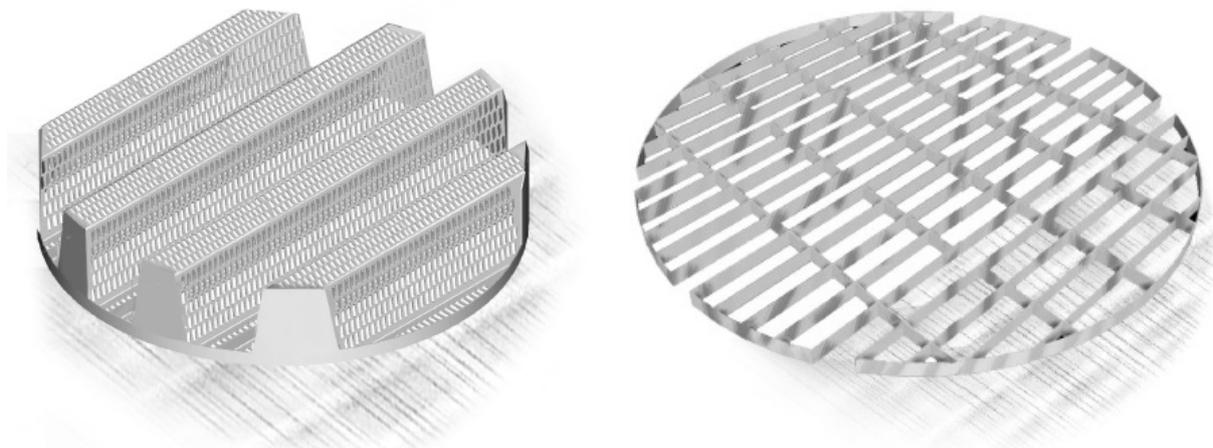


Abbildung 2-5: Tragroste (Quelle: Koch-Glitsch)

## Sammelboden

Ein Sammelboden kann vorteilhaft sein, wenn man innerhalb der Kolonne eine Flüssigkeitsfraktion gezielt abziehen möchte. Manche CO<sub>2</sub> Wäscherkonzepte verwenden eine Optimierungsvariante namens Intercooling. Hierbei wird im unteren Drittel der Packung die Waschflüssigkeit abgezogen, in einem Wärmeaustauscher gekühlt und unter dem Sammelboden wieder neu aufgegeben. Durch die niedrigere Temperatur erhöht sich die CO<sub>2</sub> Löslichkeit im Medium, was sich positiv auf die Abscheideleistung und den Gesamtenergieverbrauch auswirkt. Andere Konzepte ziehen Waschflüssigkeit bei unterschiedlichen Beladungen (d.h. bei unterschiedlichen Kolonnenhöhen) ab, um die Flüssigkeiten der für diese Beladung optimalen Regenerationsstufe zuzuführen.

Welcher Grund den Einsatz eines Sammelbodens auch immer notwendig macht, man muss sich darüber im Klaren sein, dass dieser Einbau mit einem Druckverlust von bis zu einem Millibar verbunden ist. Um diesen Druckverlust zu minimieren, gibt es verschiedenste Geometrien von

Sammelböden, auf die hier aber nicht im Detail eingegangen werden soll. Es sei hier auf einschlägige Literatur und Informationen von diversen Anbietern verwiesen (z.B.: Sulzer Chemtech, Raschig, RVTPE, Koch-Glitsch ...).

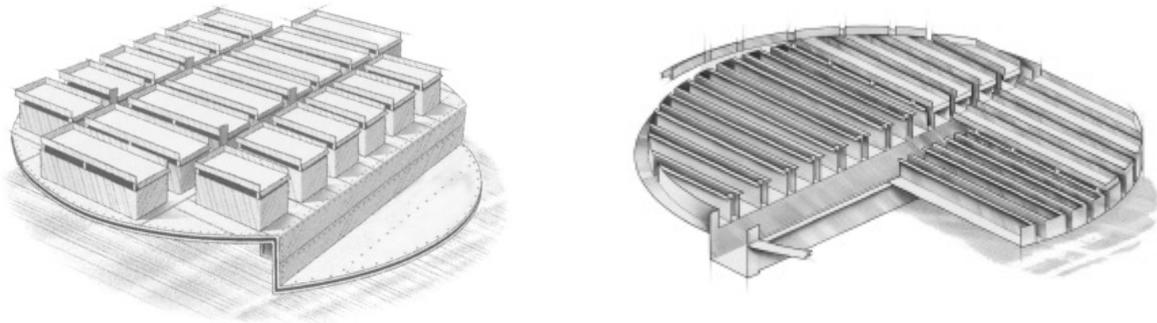


Abbildung 2-6: Sammelböden (Quelle: Koch-Glitsch)

### Niederhalterost

Bei Packungskolonnen nur sehr selten notwendig, kommen Niederhalteroste vorwiegend bei Füllkörperkolonnen zum Einsatz. Der Sinn solcher Einbauten ist die Verhinderung eines Austrages von einzelnen Füllkörperelementen. Das ist allerdings abhängig von den Gasgeschwindigkeiten, den Gaseigenschaften und der Materialdichte des Füllkörpers. Wenn ein Niederhalterost vermieden werden kann, sollte das gemacht werden, um den Druckverlust abermals gering zu halten.

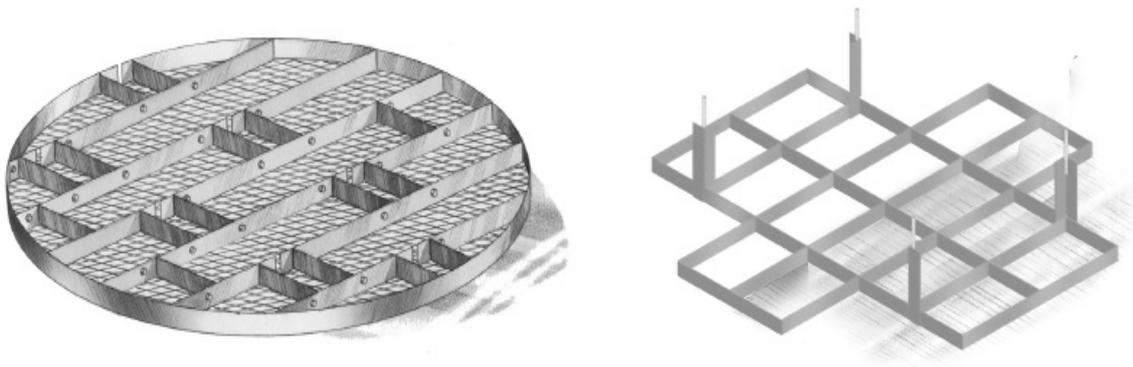


Abbildung 2-7: Niederhalteroste (Quelle: Koch-Glitsch)

### Flüssigkeitsverteiler

Die Flüssigkeitsverteilung nimmt eine besonders wichtige Rolle im Abscheideprozess ein. Sowohl bei gepackten Kolonnen als auch bei einem Sprühwäscher entscheidet eine gute Flüssigkeitsverteilung über das Funktionieren des ganzen Prozesses.

Sprühwäscher verteilen die Flüssigkeit, wie der Name schon sagt, über Sprühdüsen, welche aufgrund der verfahrenstechnischen Auslegung ein gewisses Tropfengrößenspektrum aufweisen müssen, wobei neben den primären, in den Düsen erzeugten Tropfen, auch die Sekundärzerstäubung berücksichtigt wird. Diese Tropfen-Tropfen Interaktion verringert oft noch die Tropfengröße, wobei zum einen zwar eine größere Reaktionsoberfläche entsteht, andererseits die Austragung der kleinen Tropfen begünstigt wird, was wiederum die zur Verfügung stehende Menge an Reaktionsmedium reduziert. Zusätzlich wird durch kleinere Tropfen der Druckverlust im Wäscher angehoben, was natürlich vermieden werden soll. Hier ist die Erfahrung des Verfahrenstechnikers gefragt, um einen Sprühwäscher in Bezug auf diese Punkte richtig auszulegen.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Düsenauslegung ist das Design der Sprühebene. Eine Sprühebene besteht bei einem großen Wäscher normalerweise aus einer Hauptleitung und Ästen, welche von dieser Leitung abzweigen. In einem Wäscher sind gewöhnlich drei bis fünf Sprühebene angebracht. Wenn diese Ebenen nun alle gleich aufgebaut sind und in einer Flucht nach oben montiert werden, ergeben sich starke Kanalströmungen und Ungleichmäßigkeiten flüssig- und gaseitig. Das wiederum beeinflusst die Performance des Wäschers so stark, dass möglicherweise die ausreichende Abscheidung nicht mehr gewährleistet werden kann. Hier können CFD Berechnungen bei der richtigen Anordnung helfen. Allerdings ist für diese Berechnung ein hohes Maß an Knowhow und Erfahrung notwendig.

Ein Flüssigkeitsverteiler einer Füllkörper- oder Packungskolonne ist ebenfalls eine kritische Komponente im Apparat. Bei dieser Anwendung steht allerdings nur die gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit im Vordergrund, ein Tropfenspektrum oder eine Druckverlustbetrachtung in Bezug auf das Medium werden hier nicht berücksichtigt. Der Abstand zwischen Verteiler und Packung sollte einen halben Meter aber nicht überschreiten, da ansonsten von einer Ablenkung der tropfenden oder rinnenden Flüssigkeit ausgegangen werden muss. Dieser Umstand kann zu einem ungleichmäßigen Auftreffen der Flüssigkeit auf die Packung führen, was natürlich unbedingt zu vermeiden ist. Aus diesem Grund werden bei Schüttungen, welche die Neigung haben, nach einer gewissen Betriebszeit kompakter zu werden, wodurch sich die Schütthöhe reduziert, Füllkörper nachgefüllt, um die ursprüngliche Schüttungshöhe wieder zu erreichen.

Für die Auswahl eines geeigneten Flüssigkeitsverteilers stehen viele verschiedene Typen und Geometrien zur Verfügung. Die Entscheidung über den Typus hängt meist vom Querschnitt der Kolonne, vom zu verteilenden Flüssigkeitsvolumen und vom notwendigen Arbeitsbereich ab. Jede Variante hat aufgrund dieser Parameter gewisse Vor- sowie Nachteile, und so obliegt es dem erfahrenen Kolonnenbauer, den richtigen Flüssigkeitsverteiler auszuwählen. Zur Auswahl stehen standardmäßig Düsenverteiler, Rohrverteiler, Verteilerböden und Rinnenverteiler. Auch hier sei wieder auf einschlägige Literatur beziehungsweise Informationsmaterial von Verteilerlieferanten verwiesen.

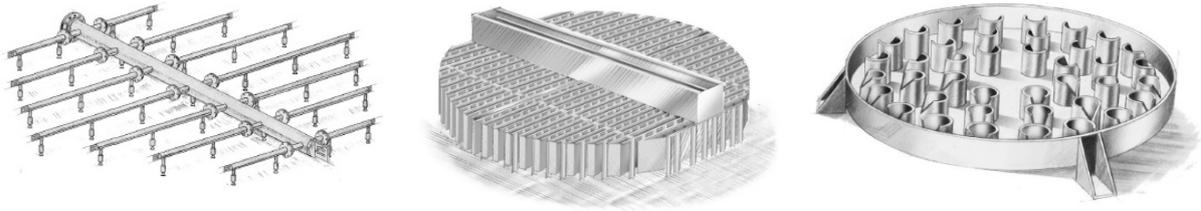


Abbildung 2-8: Flüssigkeitsverteiler (Quelle: Koch-Glitsch)

### Tropfenabscheider

Tropfenabscheider kommen zum Einsatz, wenn durch die Art der Flüssigkeitsaufgabe und der Gasgeschwindigkeiten nicht erwünschter Tropfenaustrag auftritt. Tropfenaustrag ist prinzipiell immer zu vermeiden, sei es, um den Verlust von Absorptionsmedium zu verhindern, um umweltrelevante Grenzwerte einzuhalten, um nachfolgende Aggregate und Bauteile zu schützen (z.B.: gegen Korrosion) oder einfach gesellschaftlichen Ansprüchen zu genügen.

Bei der Auslegung von Tropfenabscheidern sind der abzuschneidende Grenztröpfen, der Druckverlust sowie die Verschmutzungseigenschaften von Bedeutung. Das Prinzip der Tropfenabscheidung beruht auf der Trägheit der Flüssigkeit, welche aufgrund eines Hindernisses am Weiterkommen gehindert wird. Die Bauform von Tropfenabscheidern wird in erster Linie durch die o.g. Auslegungsparameter bestimmt, wie auch aufgrund konstruktiver Details. Zur Auswahl stehen Lamellen-, Drahtgestrick- und Fliehkraftabscheider, sowie Schüttungen, welche in Abscheideapparaten normalerweise nicht verwendet werden. Tropfenabscheider müssen zusätzlich mit einer Spüleinrichtung versehen werden, da ansonsten der mit der Zeit mitgerissene Partikelstrom die Kanäle des Abscheiders verstopfen kann.

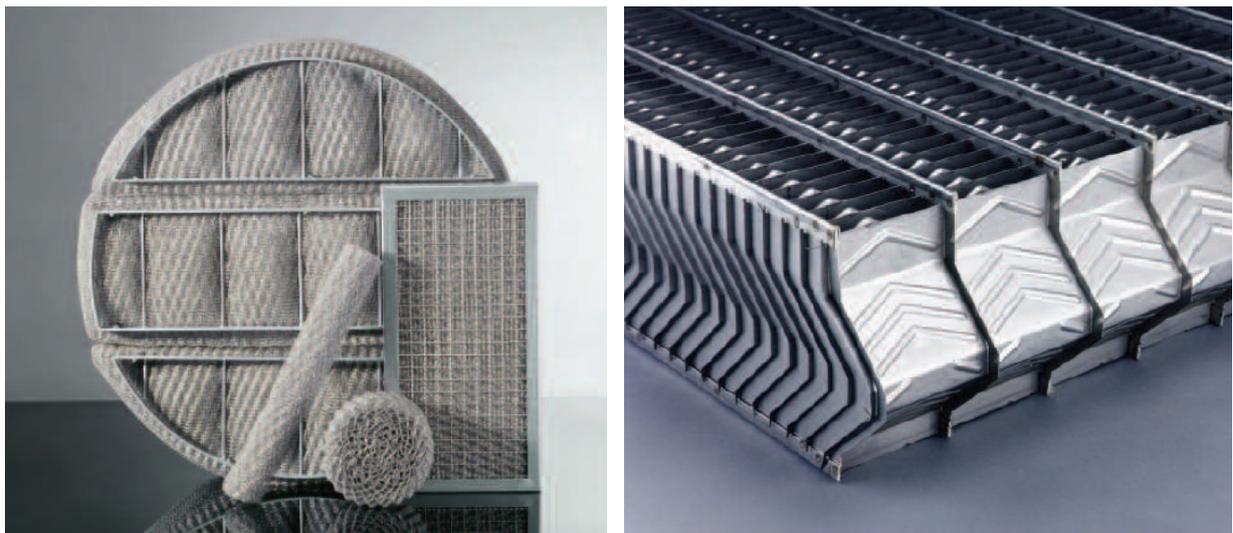


Abbildung 2-9: Tropfenabscheider (Quelle: Munters GmbH)

In Abbildung 2-10 sind zur besseren Übersicht die standardmäßigen Einbauten einer Füllkörper- bzw. Packungskolonne abgebildet.

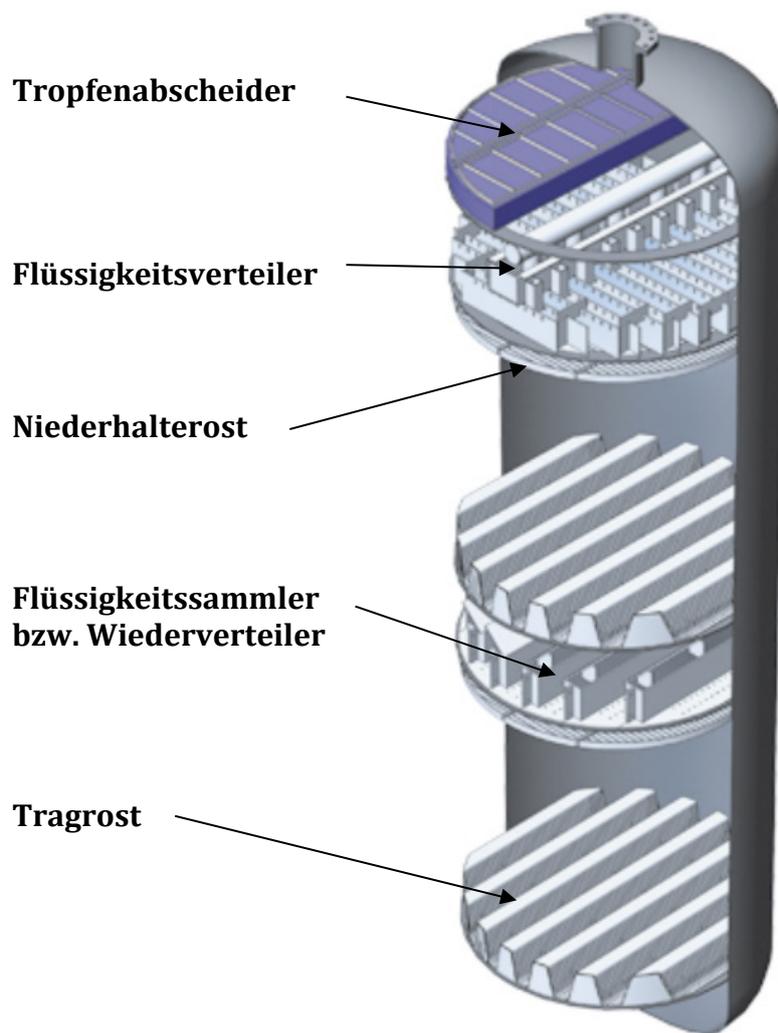


Abbildung 2-10: Übersicht Kolonneneinbauten (Quelle: RVTPE GmbH)

Bei der Betrachtung der notwendigen Einbauten in einer Kolonne kann man sich leicht vorstellen, dass auch ohne den Einfluss der Füllkörper oder der Packung der Druckverlust eine große Rolle spielt. Die richtige Auslegung ist hier entscheidend, und ein Zeugnis der Befähigung des Kolonnenbauers.

### 2.3 MATLAB®-Programmierung

Die Firma Mathworks®, welche Matlab® vertreibt, wurde 1984 gegründet und hat ihren Firmensitz in Massachusetts in den USA. Das zweite große Produkt von Mathworks® ist Simulink®, welches eine grafische Programmieroberfläche für Simulationen von dynamischen Vorgängen anbietet. Ein großes Einsatzgebiet von Simulink® ist die Regeltechnik, da Regelparameter dynamischen Vorgängen angepasst werden müssen, was mit Simulink® sehr gut möglich ist. Dieses Programmtool wird in dieser Arbeit allerdings nicht verwendet.

Matlab® ist eines der weltweit führenden mathematischen Simulations- und Berechnungstools, welche auf eine Vielzahl von Problemen angewendet werden kann. Der Name leitet sich von MATrix LABoratory ab, was auch das Rechenprinzip des Programms beschreibt. Matlab® ist ein Matrix-orientiertes Tool, was die hohe Rechengeschwindigkeit des Programmes erklärt. Außerdem werden die Ergebnisse numerisch gefunden und nicht, wie in anderen Programmen (z.B.: Mathematica®) analytisch gelöst. Die universelle Anwendbarkeit dieses macht Matlab® auch im vorliegenden Fall zum passenden Werkzeug für die Simulation. Neben dem Hauptprogramm bietet Matlab® unterschiedlichste „Toolboxen“ an, welche für bestimmte Themen erstellt wurden, und individuell verwendet werden können. Eine komplette aktuelle Liste kann auf der Mathworks® Homepage eingesehen werden. Manche Toolboxen ermöglichen statistische Betrachtungen, andere symbolische Berechnungen oder Kurvendiskussionen. Im Zuge dieser Arbeit wurden mehrere Toolboxen verwendet, unter anderem für Optimierungsvarianten, Gleichungslöser, GUI-Programmierung, Compilervorgänge oder allgemeiner anderer Berechnungstools.

Die Matlab® Umgebung ist textbasiert, d.h. der Code wird zeilenbasiert und nicht grafisch (wie in manchen anderen Programmen) generiert. In der neuesten Variante können manche Befehle bereits über Assistenten oder Schaltflächen eingegeben werden, was die Benutzerfreundlichkeit erhöhen soll. Ungefähr alle sechs Monate wird eine aktualisierte Version herausgebracht, wobei die ursprünglichen Befehle meistens unverändert bleiben. Das macht es fast immer möglich, einen älteren Code in einer neuen Programmumgebung laufen zu lassen, was im Zuge dieser Arbeit auch geschehen ist. Die letzte Version, in der diese Arbeit entstanden ist, war die Version 8.4 (R2014b), dessen Arbeitsumgebung in Abbildung 2-11 dargestellt ist. (Mathworks, 2016)

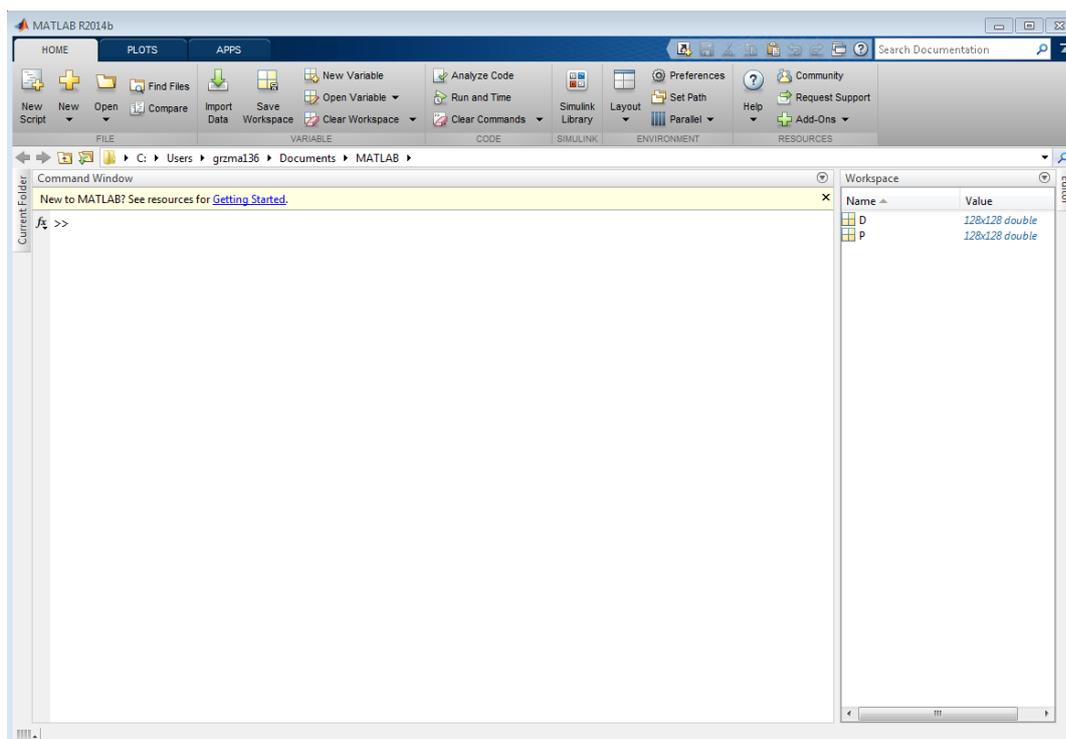


Abbildung 2-11: Arbeitsumgebung Matlab® R2014b

## 3 Stand der Technik

CO<sub>2</sub> Vermeidungs- bzw. Abscheidetechnologien gibt es viele. In diesem Kapitel wird auf die bekanntesten eingegangen und diese werden kurz erläutert.

### 3.1 *Post Combustion Verfahren*

Post Combustion Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass sie nach dem Verbrennungsprozess eingesetzt werden, und sozusagen eine „End-of-Pipe“ Technologie darstellen. Zum Beispiel wird in einem konventionellen Kohlekraftwerk nach dem Kessel meist eine Staubabscheidung (Schlauchfilter oder Elektrofilter), eine Entstickungsanlage und eine Entschwefelungsanlage installiert (die Reihenfolge kann sich je nach eingesetztem Verfahren ändern). Am Ende der gesamten Rauchgasreinigungskette steht dann die CO<sub>2</sub> Abscheidung nach dem Post Combustion Verfahren. Der Grund für die Anordnung am Schluss liegt meist an der Empfindlichkeit diverser eingesetzter Medien oder Apparate auf andere Schadstoffe des Rauchgases (z.B.: SO<sub>2</sub> schmälert die CO<sub>2</sub> Aufnahmekapazität vieler Aminlösungen; NO<sub>x</sub> kann aufgrund von induzierter Degradation giftige oder korrosive Produkte erzeugen; Staub und Ruß können Kolonneneinbauten verstopfen). Es kann allerdings auch vorkommen, dass bei diversen Post Combustion Technologien die Abscheidung anderer Schadstoffe integriert ist (z.B.: gemeinsame Abscheidung von SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> im Verfahren von Shell/Cansolv). In solchen Fällen erspart man sich einen Rauchgasreinigungsapparat in der Rauchgasnachbehandlungskette. Allerdings sind solche Technologien für Nachrüstungen von bereits bestehenden Kraftwerken mit entsprechender Reinigungsinfrastruktur nicht gut geeignet, hier sind „reine“ CO<sub>2</sub> Abscheidetechnologien im Vorteil.

Nachfolgend wird kurz auf die Unterschiede verschiedener Möglichkeiten von Post Combustion Verfahren eingegangen, die sich in erster Linie aufgrund ihrer eingesetzten Absorptionsmedien unterscheiden.

Beim Verfahren wird das meist vorbehandelte Rauchgas in einem Stoffaustauschapparat (meist eine Füllkörper- oder Packungskolonne) mit dem Absorptionsmittel im Gegenstrom in Kontakt gebracht. Dabei wird das im Rauchgas enthaltene CO<sub>2</sub> im oder am Medium gebunden, wodurch eine gewünschte Abscheidung von bis zu 90 % angestrebt wird. Das beladene Absorptionsmittel wird in einen weiteren Apparat überführt, bei dem meist mit erhöhter Temperatur (kann auch mittels Druckerniedrigung erfolgen) und Strippmedium (meist Wasserdampf) das gebundene CO<sub>2</sub> vom Absorbens entfernt wird. Das regenerierte Medium kann dann wieder dem Abscheidprozess zugeführt werden. Das entfernte CO<sub>2</sub> wird in einem Kondensator vom Wasserdampf getrennt und anschließend für den weiteren Transport oder Speicherung komprimiert oder für eine andere Nutzung konditioniert.

Eine der vergleichsweise einfachsten Varianten dieser Technologie ist die Nasswäsche mit Aminlösungen. Hierbei kann das Absorptionsmedium aus einer Lösung oder einem Gemisch von primären, sekundären, tertiären oder sterisch gehinderten Aminen bestehen. Das Referenzwaschmittel stellt zurzeit eine wässrige 30 %ige Monoethanolaminlösung (MEA) dar, welches

sozusagen als Standard und Vergleichssubstanz für alle anderen Waschmedien dient. Dabei wird die MEA-Lösung in der Desorptionskolonne mit erhöhter Temperatur (bis 130 °C) vom CO<sub>2</sub> befreit, und dann wieder dem Absorber bei ca. 40 °C zugeführt.

Mittlerweile werden in verschiedensten Forschungsprojekten unterschiedliche Varianten von Waschmedien untersucht, wobei es immer um eine Optimierung verschiedener Einflussparameter geht: Preis, Verfügbarkeit, Korrosivität, Sicherheit, Performance, Stabilität, Apparatetechnik, Umweltgefährlichkeit sowie Energie- und Kühlbedarf.

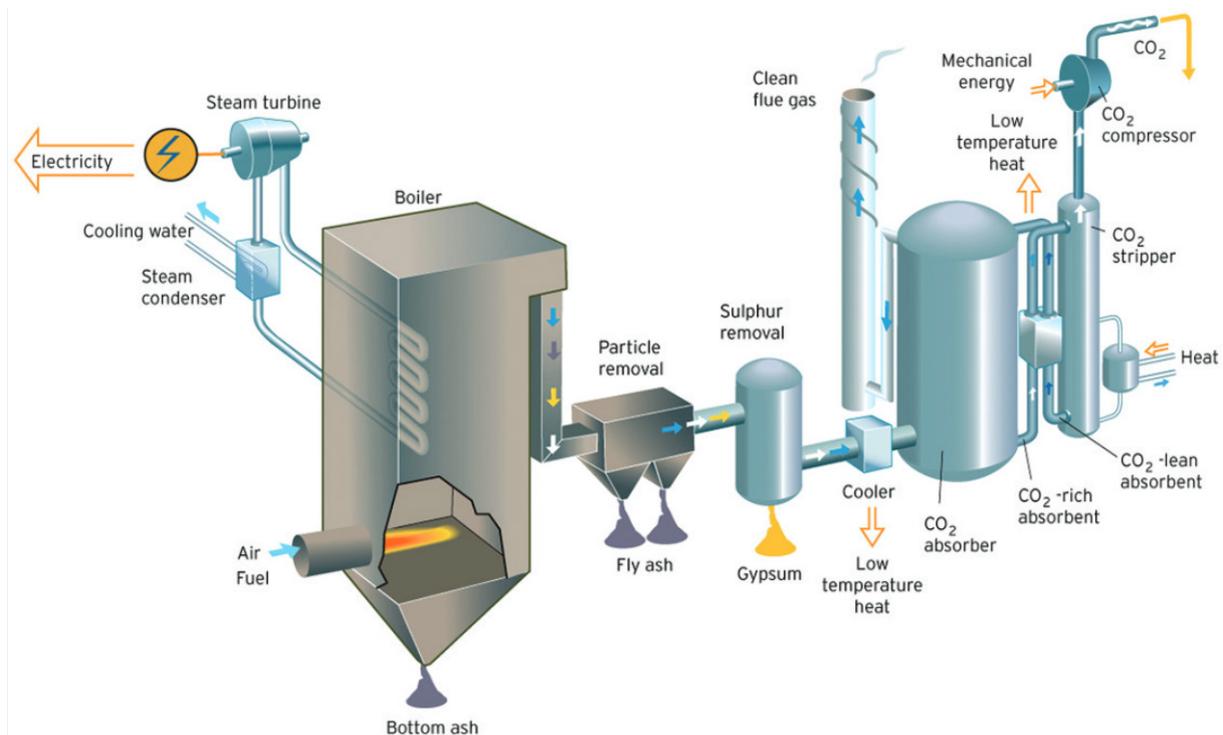


Abbildung 3-1: Post Combustion Verfahren (Quelle: ZERO CO<sub>2</sub>)

Das Post Combustion Verfahren zählt mittlerweile als die am weitesten fortgeschrittenste CO<sub>2</sub> Reduktionstechnologie. Hier gibt es auch bereits großtechnische Anlagen, von denen zurzeit die CO<sub>2</sub> Abscheideanlage am Kraftwerksstandort Boundary Dam in Kanada die größte darstellt (SaskPower, 2016). Bei diesem Projekt wird ein Block (Unit 3) des dortigen Braunkohlekraftwerks mit einer Leistung von 140 MWe dekarbonisiert, was eine Abscheideleistung von ungefähr 1 Mt CO<sub>2</sub> pro Jahr bedeutet. Das abgeschiedene CO<sub>2</sub> wird zum einen für EOR (Enhanced Oil Recovery) Anlagen verwendet und zum anderen dem angeschlossenen Aquistore Projekt für die Erforschung der unterirdischen CO<sub>2</sub> Speicherung zur Verfügung gestellt. Somit kann hier der gesamte CO<sub>2</sub> Prozess (Abscheidung, Transport, Nutzung bzw. Speicherung) abgebildet werden, wodurch die CCS Technologie weiter vorangetrieben wird.

## 3.2 Oxyfuel Verfahren

Der Oxyfuel Prozess benötigt keine Absorption- bzw. Desorptionskolonne um  $\text{CO}_2$  abzuscheiden. In diesem Fall wird allerdings eine Luftzerlegungsanlage vor dem Kessel geschaltet, um die Verbrennung mit reinem Sauerstoff durchzuführen. Daher beinhaltet das Rauchgas vorwiegend Wasserdampf und  $\text{CO}_2$  (abgesehen von Verunreinigungen, welche im Brennstoff enthalten sind). Nach dem Partikelabscheider wird das Rauchgas einer Entschwefelungsanlage zugeführt. Hierbei reagiert das enthaltene Schwefeldioxid mit Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) zu Gips ( $\text{CaSO}_4$ ). Das gereinigte  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  Gemisch wird anschließend gekühlt und in einem 2-Phasen-Flash größtenteils getrennt. Ein Teil des Rauchgases wird vor der Entschwefelung abgezweigt und dem Sauerstoffstrom beigemischt. Gäbe es diesen Recyclestrom nicht, dann entstünden aufgrund der Verbrennung mit reinem Sauerstoff zu hohe Temperaturen, welche die Belastbarkeitsgrenzen des Kesselmaterials überschreiten würden. Durch die Beimischung des Recyclestroms wird die Temperatur im Kessel auf ein angemessenes Maß reduziert.

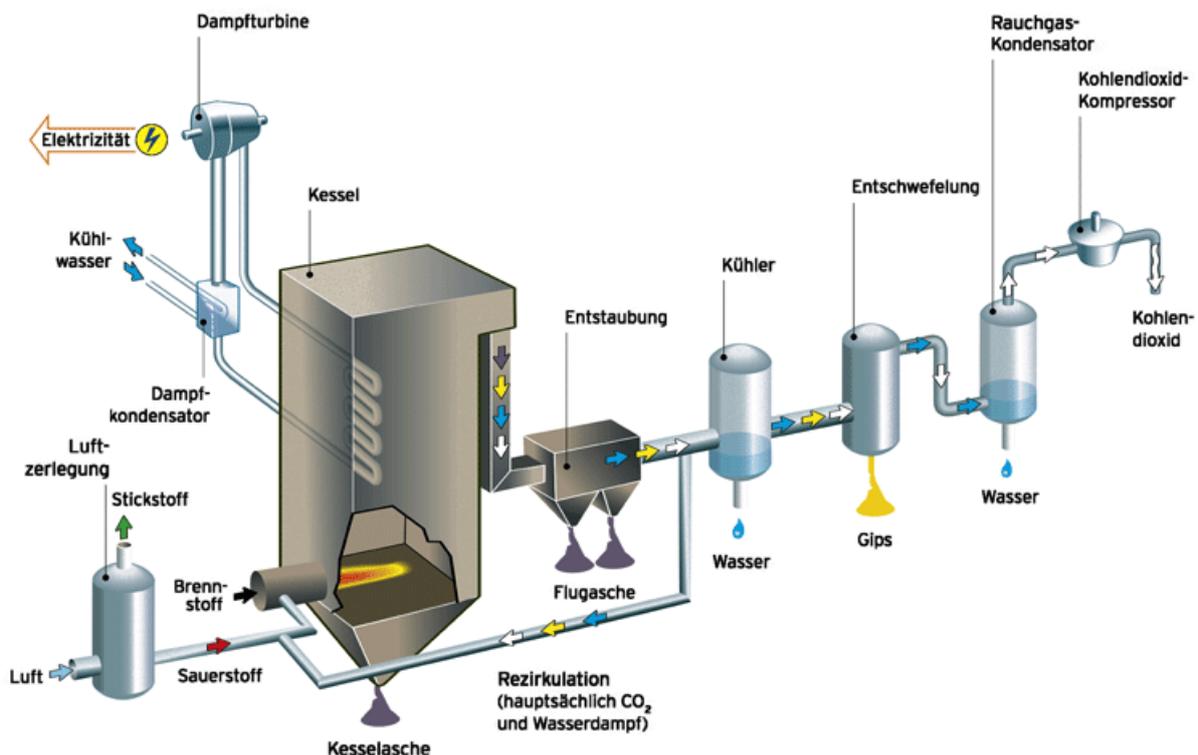


Abbildung 3-2: Oxyfuel Verfahren (Quelle: ZERO $\text{CO}_2$ )

Auch für den Oxyfuel Prozess gibt es bereits Pilotanlagen, wobei die Vattenfall-Versuchsanlage am Kraftwerksstandort „Schwarze Pumpe“ als Beispiel dienen soll (MIT, 2016). Allerdings wurde diese Pilotanlage im September 2014 stillgelegt. Dennoch dient sie als Referenzprojekt, und wird hier kurz vorgestellt.

Die Versuchsanlage hatte eine Leistung von  $30 \text{ MW}_{\text{th}}$  und einen Sauerstoffbedarf von  $6.600 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Dafür mussten in der kryogenen Luftzerlegungsanlage  $36.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft angesaugt werden. Im  $30 \text{ MW}_{\text{th}}$ -Kessel wurden  $41 \text{ t/h}$  Frischdampf ( $25 \text{ bar}/325 \text{ °C}$ ) und ca.  $8.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Rauchgas erzeugt. Dieses Rauchgas wurde einer Rauchgasentschwefelungsanlage und danach einem Kondensator zugeführt. Danach wurden die restlichen 6.700 Nm<sup>3</sup>/h CO<sub>2</sub> in einer Verdichtereinheit auf 100 bar komprimiert.

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens sind die relativ geringen Wirkungsgradverluste im Vergleich zum Post Combustion Prozess. Allerdings ist es schwerer, die Abscheidung nach dem Oxyfuel Prinzip in ein bestehendes Kraftwerk nachträglich zu implementieren, da sich aufgrund des Strahlungsverhaltens der unterschiedlichen Brenngasatmosphäre auch das Kesselverhalten ändert. Ebenso ändern sich die Rauchgasströme sowohl in der Zusammensetzung, als auch im Volumenstrom. Ob die Auslegung der ursprünglichen Anlage auch mit den neuen Parametern funktioniert, muss jedes Mal neu überprüft werden. Ein weiterer großer Nachteil ist der hohe Energiebedarf der Luftzerlegungsanlage und die großen Mengen an Stickstoff, welche dabei anfallen. Es gibt also noch etliche Probleme zu lösen, damit diese Technologie (wie auch die anderen Abscheideverfahren) marktreif wird.

### 3.3 IGCC Verfahren

Pre-Combustion (oder IGCC) beschreibt ein Verfahren, bei dem der Brennstoff nicht direkt verbrannt, sondern mit Sauerstoff und Wasserdampf unter Druck vergast wird. Der notwendige Sauerstoff wird mit Hilfe einer Luftzerlegungsanlage erzeugt. Bei der Vergasung entsteht ein Gasmisch von H<sub>2</sub> und CO, welches in einem Shift-Reaktor in Wasserdampfatmosphäre zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), wobei wiederum H<sub>2</sub> entsteht. Das CO<sub>2</sub> wird mittels physikalischer Wäsche abgeschieden, so dass nur mehr ein H<sub>2</sub>-Strom weitergeleitet wird. Dieser wird mit Luft in einer Gasturbine verbrannt. Die Abwärme der Gasturbine wird dazu verwendet, Dampf zu erzeugen, welcher eine Dampfturbine antreibt. Auf diese Weise ist ein hocheffizientes GuD-Kraftwerk mit einem hohen Wirkungsgrad möglich, welches fast kein CO<sub>2</sub> als Rauchgas-komponente aufweist.

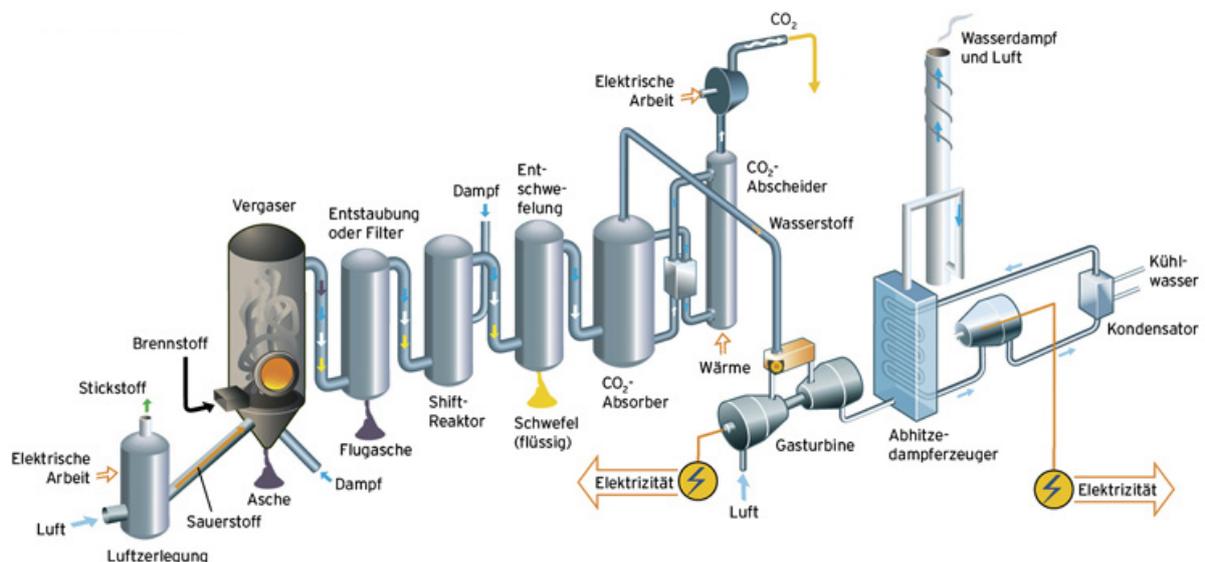


Abbildung 3-3: Pre-cumbustion Verfahren (Quelle: ZERO CO<sub>2</sub>)

RWE wollte in Hürth-Knapsack ein IGCC-CCS-Kraftwerk mit einer Nettoleistung von 320 MW bis 2014/15 bauen. Außerdem beinhaltete dieses Projekt eine 530 km lange Pipeline, mit der das abgeschiedene CO<sub>2</sub> nach Norddeutschland zu einem geeigneten Speicher hätte transportiert werden sollen. Die Kosten dieses Projekts hätten schätzungsweise zwei Milliarden Euro betragen, wobei sich RWE und diverse Förderungsgesellschaften die Summe geteilt hätten. Allerdings blockierten rechtliche Rahmenbedingungen dieses Vorhaben (z.B.: deutsches CO<sub>2</sub> Speichergesetz), weshalb eine Realisierung nicht möglich war. (RWE, 2016)

Vorteil dieser Art der CO<sub>2</sub>-Verminderung ist eindeutig der höchste Kraftwerkswirkungsgrad. Außerdem besteht durch die Brennstoffvergasung noch die Möglichkeit andere Produkte zu generieren, anstatt das Synthesegas für die Stromproduktion zu verbrennen. Dabei bestünde die Möglichkeit der Treibstoff-, oder Methanolproduktion sowie der H<sub>2</sub>-Auskopplung. Der große Nachteil dieser Technologie besteht darin, dass nur neue Kraftwerke diese Variante der CO<sub>2</sub>-Abtrennung nutzen können, und bereits bestehende nicht mehr nachgerüstet werden können. Daher ist der Anwendungsbereich relativ eingeschränkt, was aber nicht bedeutet, dass an dieser Möglichkeit nicht geforscht wird.

### 3.4 Carbonate Looping

Das Carbonate oder Calcium Looping Verfahren beschreibt wie die Technologie des Kalkbrennens für die CO<sub>2</sub> Abscheidung genutzt wird. Hierbei handelt es sich um ein modifiziertes Post Combustion Verfahren, welches in Wirbelschichtkesseln CaO und CaCO<sub>3</sub> karbonisiert bzw. kalziniert. Da diese Prozesse bei sehr hohen Temperaturen stattfinden (600 – 900 °C) besteht die Möglichkeit Dampf von hoher Qualität auszukoppeln, was den Wirkungsgrad des Gesamtkraftwerks positiv beeinflusst.

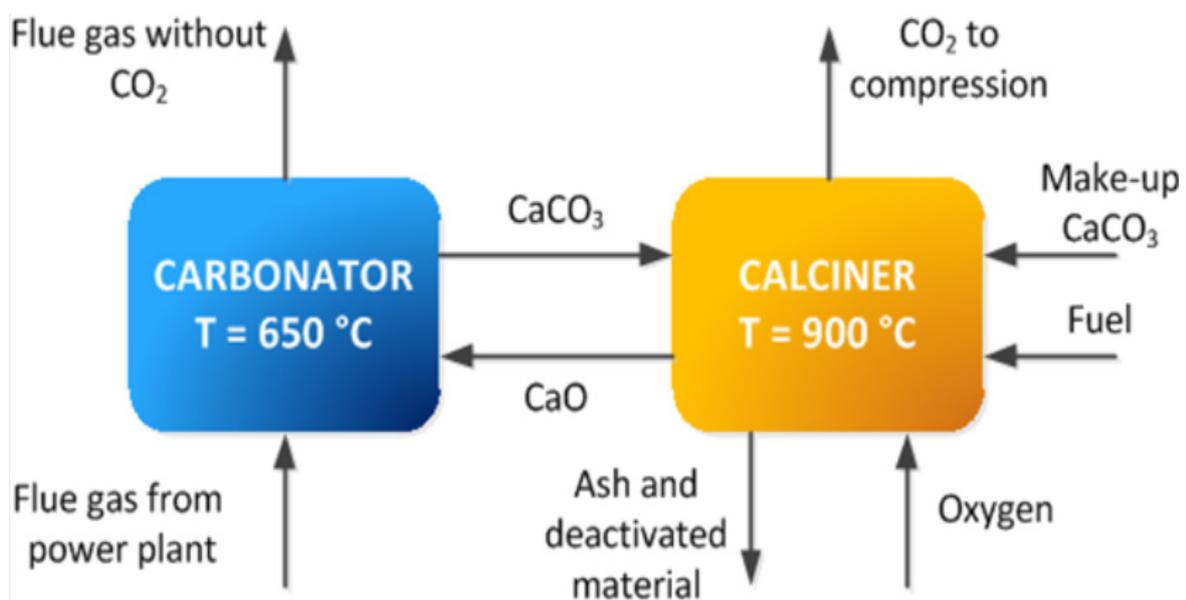


Abbildung 3-4: Carbonate Looping Verfahren (Quelle: TU Darmstadt)

Am „Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen“ der Universität Stuttgart befindet sich zum Beispiel eine Carbonate Looping Anlage im Technikumsmaßstab. Auch diese Technologie wird also erforscht, und könnte den Energiebedarf der CO<sub>2</sub>-Abscheidung deutlich senken.

### 3.5 Chemical Looping

Chemical Looping beschreibt eine etwas veränderte Variante des Oxyfuel Verfahrens. Auch hier wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt, wobei allerdings keine kryogene Luftzerlegungsanlage vorgeschaltet ist. Der Sauerstofftransport basiert auf der Oxidation und Reduktion von Metallen. Die Reaktoren sind Wirbelschichtreaktoren, auch das ist ein Unterschied zur Oxyfuel Anlage.

Bei dieser Variante beinhaltet das Rauchgas wiederum nur ein Gemisch aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, welches durch Auskondensieren des Wassers sehr leicht getrennt werden kann.

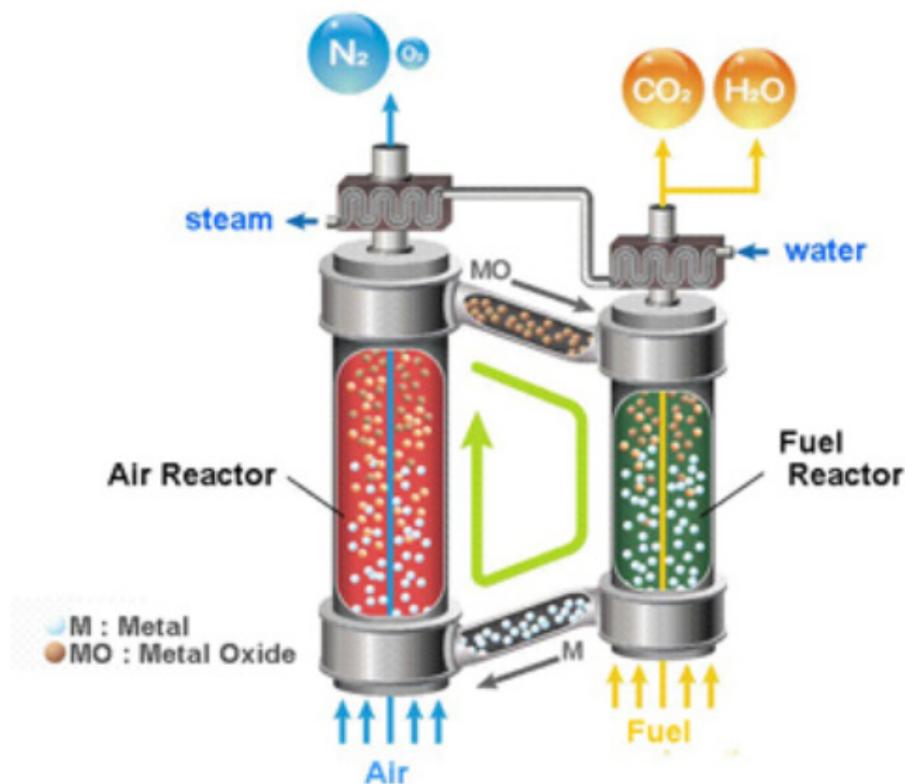


Abbildung 3-5: Chemical Looping Combustion Verfahren (Quelle: Nakashima et al., 2012)

Auch wenn dieses Verfahren noch am Anfang seiner Entwicklung steht, gibt es doch bereits kleine Laboranlagen, die sich mit diesem Thema befassen. Eine dieser Systeme steht auf der TU-Wien und wird vom „Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften“ betreut (TU Wien, 2016).

### 3.6 Membranverfahren

Membrane werden in der Erforschung der CO<sub>2</sub>-Vermeidung auf drei Wegen untersucht: für Luftzerlegungs- und Rauchgastrennungsmembran, sowie für Membrankontaktoren.

Luftzerlegungsmembrane sollen die Sauerstoffversorgung für Oxyfuel Prozesse günstiger und energieextensiver gestalten. Da bei der bisher eingesetzten kryogenen Luftzerlegung ein hoher Energieeinsatz notwendig ist, stellt diese neue Form der Lufttrennung eine wirkungsvolle Variante dar, um die Wirkungsgradverluste eines Oxyfuel Prozesses zu minimieren.

Rauchgaszerlegungsmembrane dienen dazu, das im Rauchgas enthaltene CO<sub>2</sub> so weit wie möglich von den restlichen Gaskomponenten zu trennen. Da hier aber sehr große Membranoberflächen notwendig sind, wird derzeit vor allem versucht, die Haltbarkeit und die Kosten der Membran zu optimieren. Außerdem werden unterschiedliche Trägersubstanzen in die Membran eingebracht, welche den Durchgang durch die Membran begünstigen soll. Als Materialien für dieses Verfahren werden zurzeit Aminlösungen und Ionische Flüssigkeiten untersucht.

Membrankontaktoren trennen den Rauchgasraum vom Absorptionsraum, welcher von einer Absorptionslösung durchspült wird. Dabei handelt es sich derzeit noch um MEA oder anderen Aminlösungen, welche die durch die Membran diffundierenden CO<sub>2</sub>-Moleküle absorbiert.

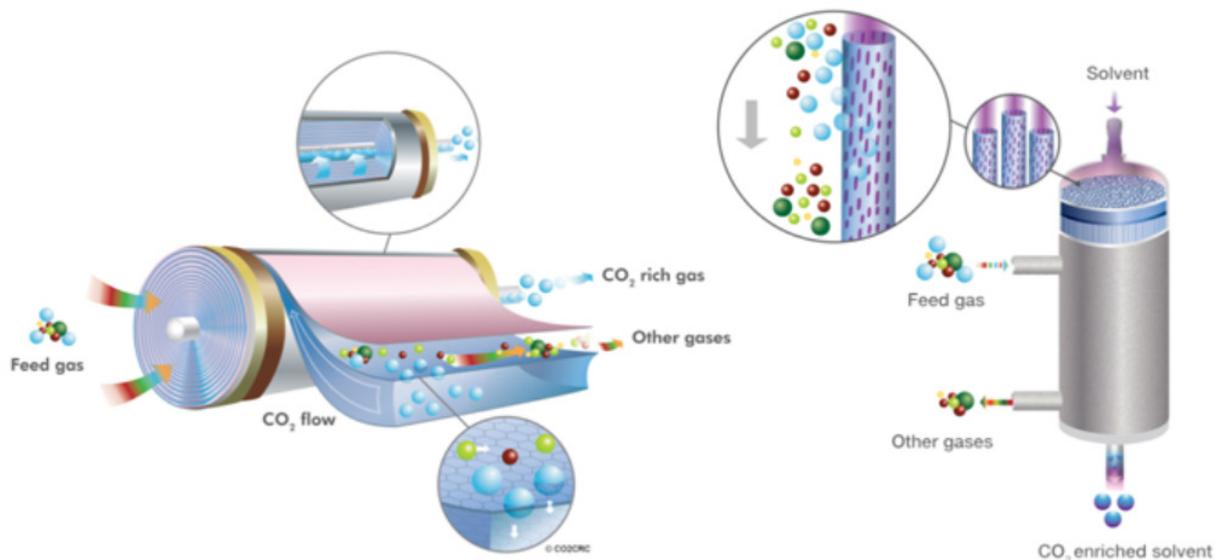


Abbildung 3-6: Membranverfahren (Quelle: APEC, 2012)

### 3.7 Kryogene Verfahren

Ein gänzlich anderes Verfahren stellt die sogenannte CCC (Cryogenic Carbon Capture) Technologie dar. Hierbei wird das getrocknete Rauchgas mittels isobarer Abkühlung in seine Bestandteile zerlegt, wobei sich die Gasbestandteile durch Resublimierung auf unterschiedlichen Temperaturniveaus voneinander trennen. CO<sub>2</sub> resublimiert beispielsweise bei ungefähr -140 °C.

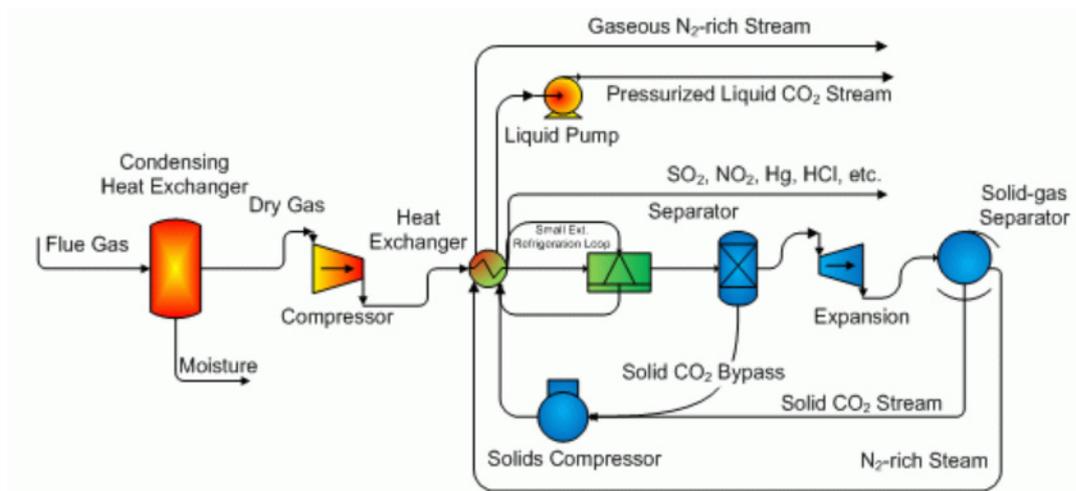


Abbildung 3-7: Kryogene CO<sub>2</sub> Abscheidung (Quelle: SES Innovation)

Die größten zurzeit getesteten Anlagen haben eine Abscheidkapazität von 1 t CO<sub>2</sub> pro Tag. Diese Anlagen sind Containerlösungen und daher auf Mobilität ausgelegt. Mittlerweile gibt es bereits Pläne diverser Firmen, stationäre Anlagen für 5 MWe zu errichten, um hier den nächsten Upscaling Schritt zu machen (SES Innovation, 2016).

### 3.8 Andere Verfahren

Eine komplett andere Variante der CO<sub>2</sub> Abscheidung ist die Algenzucht. Hierbei wird das zuvor entschwefelte Rauchgas durch die in einer wässrigen Lösung schwimmenden Mikroalgen geleitet. Der natürliche Abbau von CO<sub>2</sub> ist die Grundlage dieses Verfahrens. Die entstehende Biomasse kann anschließend z.B.: für die Produktion von Biotreibstoffen verwendet werden.

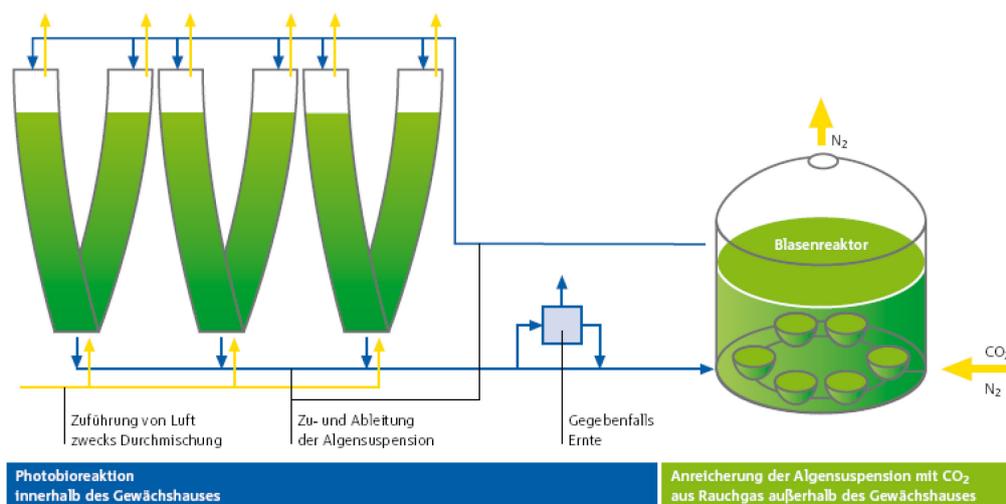


Abbildung 3-8: CO<sub>2</sub> Abscheidung mit Algen (Quelle: RWE, 2008)

Am Kraftwerk Niederaußem gibt es bereits eine Pilotanlage von RWE, welche pro Jahr bis zu 12 Tonnen CO<sub>2</sub> abtrennen und 6 Tonnen Biomasse produzieren kann. Allerdings hat diese Art der Rauchgasreinigung enormen Platzbedarf, was eine großtechnische Anwendung erschwert.

## 4 Versuchsanlagen

In diesem Kapitel werden die beiden Versuchsanlagen vorgestellt, welche im Zuge der Arbeit ausgelegt, aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Die Versuchsergebnisse der Anlagen werden verwendet, um genauere Kenntnisse über den Unterschied der CO<sub>2</sub>-Abscheidung zwischen einer Packungskolonne und einem Sprühwäscher zu erlangen. Außerdem werden die Ergebnisse für die Validierung der Simulationsergebnisse genutzt.

### 4.1 *Sprühwäscher*

Die Untersuchung der Eignung eines Sprühwäschers für die CO<sub>2</sub>-Abscheidung wird im Technikum der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Aufgrund vorheriger Forschungsprojekte sind bereits ein Sprühwäscher und die entsprechende Infrastruktur im Technikum vorhanden, allerdings ist dieser Wäscher bisher nur für SO<sub>2</sub>-Abscheideversuche verwendet worden. Um auch den CO<sub>2</sub>-Abscheideprozess darstellen zu können, ist die Anlage entsprechend angepasst und erweitert worden. Durch den Umzug des Technikums in ein neues Gebäude wurde die Gelegenheit genutzt, um auch den Absorptionsteil komplett neu zu konzipieren und zu verbessern.

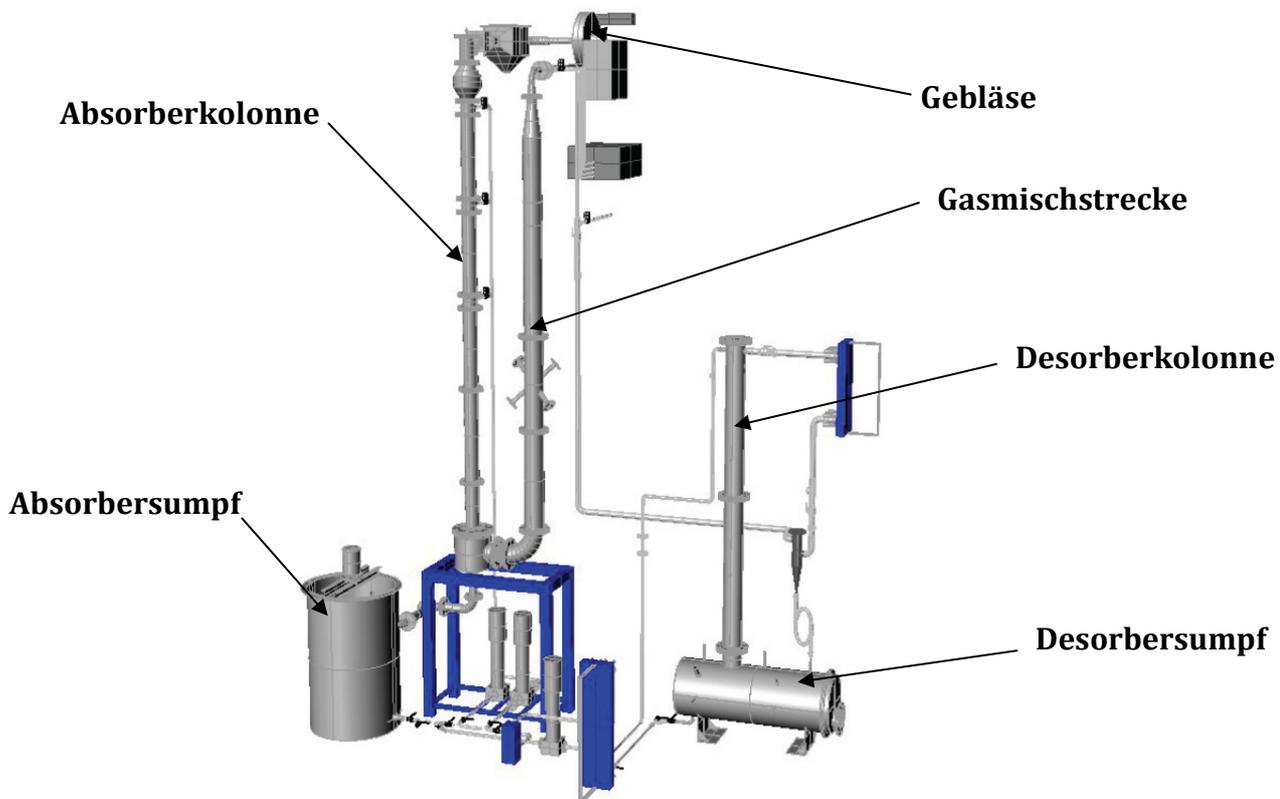


Abbildung 4-1: CO<sub>2</sub>-Abscheideversuchsanlage Montanuniversität Leoben

Da die Versuchsanlage in das Gebäude sozusagen integriert ist (erstreckt sich über mehrere Ebenen) ist eine schematische Zeichnung die beste Möglichkeit, die Gesamtanlage abzubilden.

### 4.1.1 Prozessbeschreibung

Analog zu einer herkömmlichen CO<sub>2</sub>-Abscheideanlage besteht auch dieser Versuchsstand aus einem Absorptions- und einem Desorptionsteil. Aufgrund der räumlichen Gegebenheiten im Technikum ist die Höhe begrenzt, was eine unzureichende Abscheideleistung bedingt. Dennoch ist es möglich einen kompletten Abscheideprozess abzubilden, indem die Beladungen der Flüssigkeiten genau eingestellt werden, und dadurch der komplette Absorber in Stufen dargestellt wird. Aufgrund höherer Gasgeschwindigkeiten und geringerer Austauschfläche liegt die Vermutung nahe, dass die Absorptionszone eines CO<sub>2</sub>-Sprühwäschers größer als die eines Packungswäschers sein muss. Diese Vermutung wird auch in den Experimenten bestätigt. Auch wenn bei den Versuchen gewisse Kompromisse eingegangen werden müssen, sind die Ergebnisse dennoch von hoher Qualität, und können für eine Abschätzung eines großtechnischen Wäschers herangezogen werden.

Der Absorptionsteil wird mit einem synthetischen Rauchgas, welches N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und wenn gewünscht, auch SO<sub>2</sub> in genau einstellbaren Konzentrationen enthält, beschickt. Die Gasgehalte sind an typische Rauchgasdaten angelehnt, wodurch ein guter Vergleich mit Anlagen, welche an Kraftwerksstandorten lokalisiert sind, gegeben ist. Verunreinigungen, welche in realen Gasen vorkommen (Flugasche, Staub, Spurengase ...) können in der Anlage nicht abgebildet werden.

Die Gasbestandteile werden mittels Massendurchflussregler in eine Gasmischstrecke aufgegeben, in der sich das Gas homogen vermengen kann. Eine Konzentrationsmessung am Absorberintritt sorgt für die notwendige Rückmeldung in der Regelstrecke, wodurch die Gaszuführung eingestellt werden kann. Das Gas wird mit Hilfe eines FU-gesteuerten Hochleistungsgebläses durch den Absorber geleitet. Eine Volumenstrommessung regelt die Umlauf-Frequenz des Gebläses. Da bei dieser Anlage relativ große Gasmengen behandelt werden (im Normalbetrieb ca. 250 m<sup>3</sup>/h) würde ein einmaliger Gasdurchlauf nicht praktikabel sein. Das Gas wird aus Gasflaschen entnommen, welche bei einem einmaligen Durchlauf schnell entleert werden würden. Aus diesem Grund wird das zu behandelnde Gas im Kreis geführt. Vorerst besteht das Gas nur aus Umgebungsluft, wird aber durch Zugabe von N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> auf die gewünschten Konzentrationen gebracht. Der N<sub>2</sub>-Gehalt ändert sich im laufenden Betrieb durch die Rezirkulation des Gases nur minimal, weswegen gering nachdosiert werden muss (ein kleiner Teil geht im Prozess durch die physikalische Löslichkeit von N<sub>2</sub> im Waschmedium verloren, da es an anderer Stelle wieder ausgas). Das absorbierte CO<sub>2</sub> kann auf zwei Arten oder kombiniert wieder hinzugefügt werden: entweder über eine Dosierung mittels Gasflaschen und Massendurchflussregler, oder durch die Rückführung des im Desorber frei gewordenen CO<sub>2</sub>. Normalerweise wird nur ein Teil rückgeführt, und der restliche Anteil über Gasflaschen ausgeglichen. Diese Kombination ist ein guter Kompromiss bezüglich geringem CO<sub>2</sub>-Verbrauch und guter sowie genauer Regelung.

Das zu behandelnde Gas tritt am Boden in die Absorberkolonne ein und tritt am Kopf über einen Tropfenabscheider wieder aus. Im Sprühwäscher gibt es drei Sprühebene, welche aufgrund des

geringen Durchmessers nur aus einer Düse bestehen. Ein Teil des Gases wird abgezogen und online analysiert.

Die mit CO<sub>2</sub> beladene Flüssigkeit (als Absorptionsmedium wurde 30 %ige MEA Lösung verwendet) läuft in einen Zwischenbehälter, aus dem sie zu einem Plattenwärmeüberträger geführt wird. Hier wird die Wärme der regenerierten Flüssigkeit auf die beladene übergeben. Das aufgeheizte beladene Medium tritt dann am Kopf in die Desorberkolonne ein, von wo aus sie durch eine Füllkörperschüttung in den Desorbersumpf rieselt. Im Desorbersumpf befindet sich ein elektrischer Heizstab, der die Flüssigkeit aufheizt und mittels Verdampfung den für die Regeneration notwendigen Strippdampf erzeugt. Dieser Strippdampf steigt in der Kolonne auf und befördert das ausgetriebene CO<sub>2</sub> aus dem Desorber. In einem Kondensator wird der Wasserdampf kondensiert und in den Prozess rückgeführt. Das CO<sub>2</sub> tritt nun entweder über Dach in die Atmosphäre aus, oder wird, wie bereits erwähnt, teilweise oder ganz dem zu behandelnden Gas in der Gasmischstrecke wieder beigefügt.

Die regenerierte Flüssigkeit tritt am Boden des Desorbers aus, und wird über den Hauptwärmetauscher zu einem kleineren Wärmeüberträger geleitet, bei welchem mit Kühlwasser eine gewünschte Temperatur eingestellt werden kann. Das gekühlte und regenerierte Medium wird dann wieder über eine oder mehrere Sprühdüsen in den Absorber geleitet.

Durch das Rezirkulieren des synthetischen Rauchgases und das annähernd vollständige Kondensieren des Wasserdampfs beim Desorber, sind die Wasser- und die CO<sub>2</sub>-Bilanz gut beherrschbar. Auch können sehr einfach und schnell unterschiedliche typische Rauchgase abgebildet und untersucht werden (Stein- oder Braunkohle, Gas, Erdöl ...). Die gute Regelbarkeit und die hoch aufgelöste Instrumentierung erlauben umfassende und genaue Untersuchungen dieses Prozesses.

#### **4.1.2 Technische Daten**

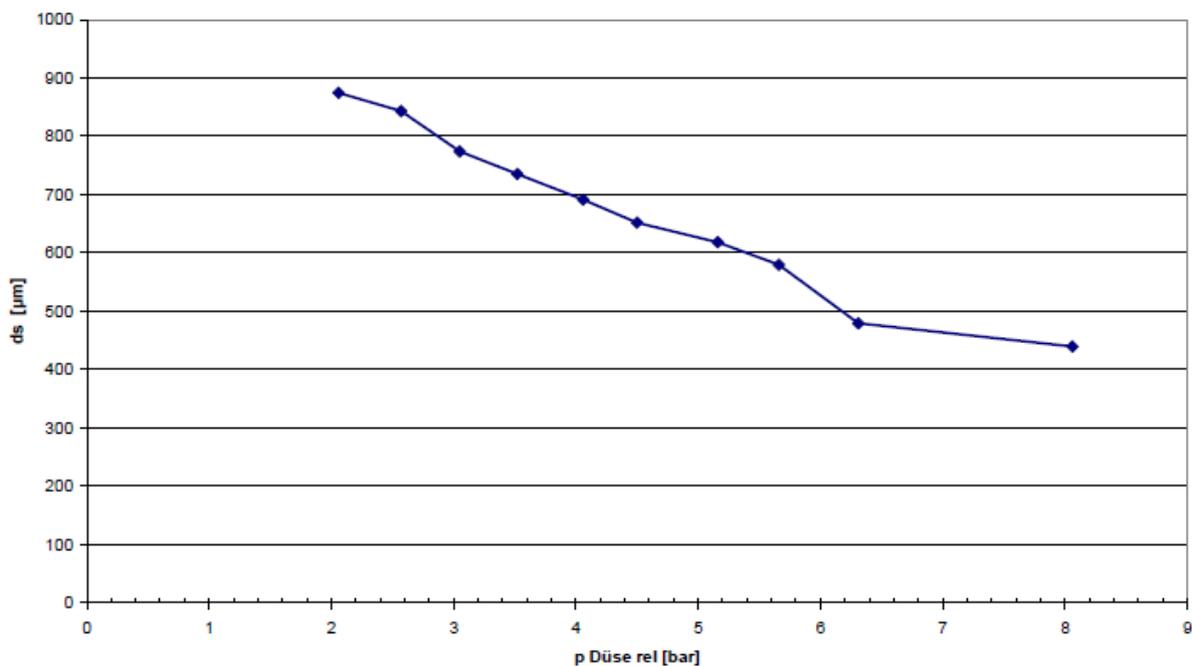
Der Sprühwäscher an der Montanuniversität Leoben besteht im Wesentlichen aus den beiden Hauptkomponenten Absorber und Desorber. Die zugehörigen Anlagenteile (Pumpen, Wärmeüberträger, Sümpfe, Gebläse ...) ergeben sich aufgrund der Auslegung dieser beiden Anlagenteile. Beispielsweise wird durch die Dimensionierung der Absorberkolonne die mögliche Menge an zu behandelndem Gas vorgegeben. Dies wiederum bestimmt die Leistung des Gebläses sowie die Umlaufmenge der Absorptionsflüssigkeit. Davon abhängig ist wieder die Größe der Wärmeüberträger wie auch die Leistung des Reboiler Heizstabes.

Daher wird in Tabelle 4-1 nur die Dimension dieser Hauptkomponenten dargestellt.

*Tabelle 4-1: Sprühwäscher Dimensionen*

	<i>Absorber</i>	<i>Desorber</i>
Durchmesser innen [mm]	150	214
Reaktionshöhe [m]	3,5	3,0
Düsentyp	Full Jet 1530	
Füllkörpertyp	Pall Ringe 25mm	

Bezüglich der Parameter der anderen Komponenten sei auf diverse Veröffentlichungen verwiesen, welche im Laufe dieser Dissertation entstanden sind (Koller et al, 2011; Trofaier, 2010; Fellner, 2014).



*Abbildung 4-2: Sauter-Durchmesser der verwendeten Düse (Quelle: Baumann, 2007)*

In Abbildung 4-2 ist der Sauterdurchmesser  $d_{32}$  der verwendeten Düse in Abhängigkeit vom Düsenvordruck aufgetragen. Der Sauterdurchmesser gibt den mittleren Tröpfchendurchmesser an, der sich ergeben würde, wenn man das gesamte Volumen der Tropfen in gleich große Kugeln aufteilen würde, deren summierte Oberfläche gleich groß wäre, wie die summierte Oberfläche aller (realen) Tropfen. Das bedeutet, aufgrund der Tropfengrößenverteilung, die man messen kann und dem Volumenstrom, der bei einem gewissen Vordruck durch die Düse strömt, ist es möglich, einen leicht vergleichbaren Wert zu berechnen. Ein großer Sauterdurchmesser bedeutet große Tropfen, ein kleiner, geringere Tropfengröße.

## 4.2 Packungskolonne

Am Standort Dürnrohr in Niederösterreich wird ein Steinkohlekraftwerk von EVN mit einer Leistung von 352 MW<sub>e</sub> betrieben. Aufgrund einer Industriekooperation zwischen EVN AG und ANDRITZ AG (vormals AE&E GmbH&Co KG) konnte an diesem Standort eine Versuchsanlage für CO<sub>2</sub>-Abscheidung im Jahre 2009 errichtet werden, welche 2010 in Betrieb genommen wurde. Im Zuge mehrerer Bachelor-, Master- und Doktorarbeiten wurden und werden Versuche an dieser Anlage mit unterschiedlichen Absorptionsmedien durchgeführt und die Ergebnisse in diversen Fachjournalen und Konferenzen veröffentlicht (z.B.: Koller, Posch, 2011; Kinger et al., 2013; Rabensteiner et al., 2014; Rabensteiner et al. 2015).

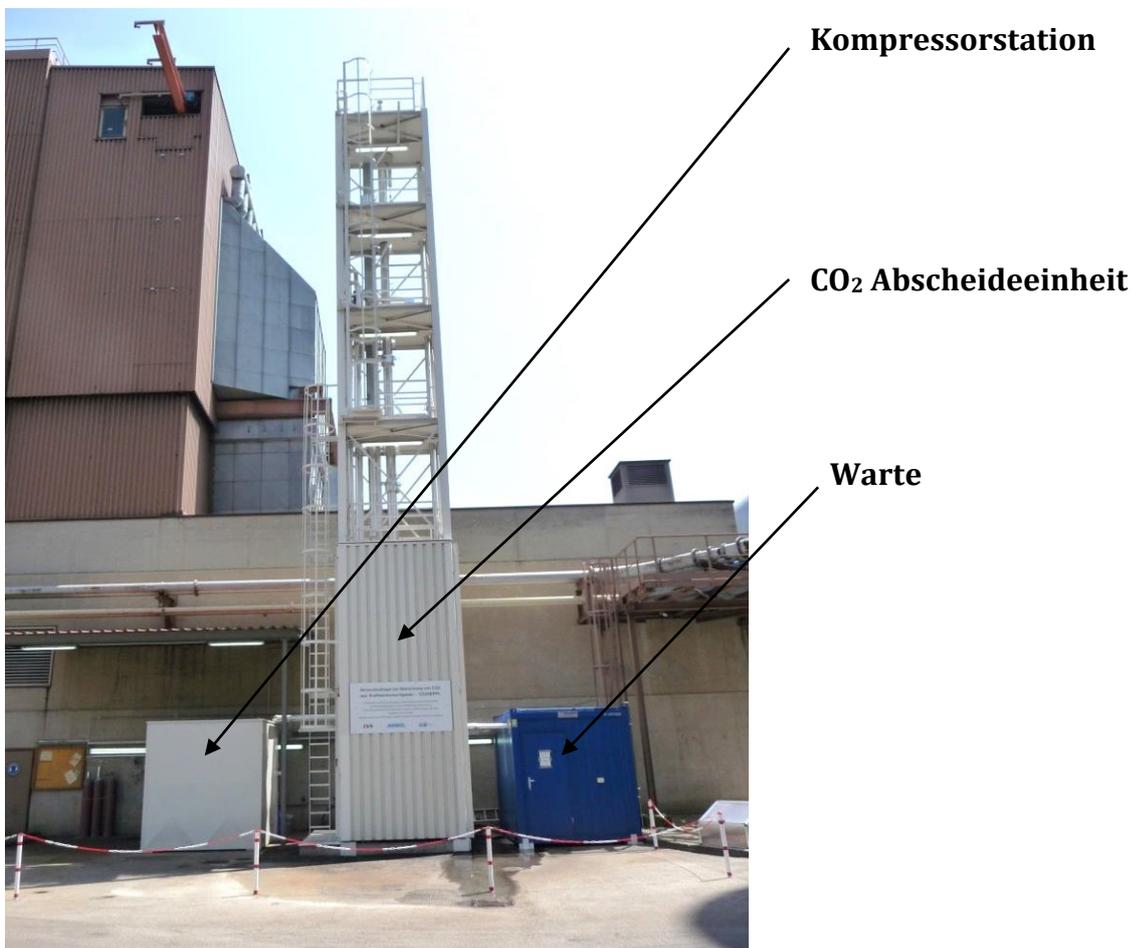


Abbildung 4-3: CO<sub>2</sub> Abscheideversuchsanlage in Dürnrohr (CO<sub>2</sub>SEPPL)

Abbildung 4-3 zeigt ein Foto der Versuchsanlage am Standort Dürnrohr. Zu sehen ist neben der Abscheideeinheit (Turm) und der Warte (blauer Container) auch der Kompressionsteil der Anlage (weißer Würfel), welcher als Option der CO<sub>2</sub> Abscheideeinheit nachgeschaltet werden kann. Durch die Erweiterung um eine Kompressorstation kann das abgeschiedene CO<sub>2</sub> in Gasflaschen abgefüllt werden und die erreichbaren Qualitäten überprüft werden. Außerdem werden auf diese Weise Erfahrungen im kombinierten Betrieb Desorber – Kompressor erhalten.

### 4.2.1 Prozessbeschreibung

Die Versuchsanlage ist konzipiert, um einen geringen Teilstrom des Kraftwerksrauchgases nach der Entschwefelung und Entstickung weiter zu behandeln. Das Abscheideprinzip beruht auf der chemischen Absorption des  $\text{CO}_2$  mithilfe von flüssigen Absorbentien. Die Hauptbereiche der Anlage bestehen aus einem Vorwäscher, der Absorptions- und Desorptionseinheit, sowie eines  $\text{CO}_2$ -Kompressionsmoduls inklusive Abfüllstation für Druckgasflaschen.

Im Nachfolgenden soll der Prozess anhand des Rauchgasweges erläutert werden.

Nach dem Saugzuggebläse des Kraftwerks ist eine Leitung angebracht, durch welche das zu behandelnde Rauchgas in die Versuchsanlage gelangen kann. Das Rohr ist begleitbeheizt, um einer unbeabsichtigten Kondensation und entsprechenden Schäden vorzubeugen. Ein Gebläse saugt das warme Rauchgas durch einen Staubfilter, welcher Flugasche oder anderen Staub entfernt. Dieser Apparateteil kann auch über einen Bypass umgangen werden, sei es für Reparaturzwecke oder für die Bestimmung vom Einfluss von Verunreinigungen auf die Anlagenperformance. Das Gebläse transportiert das normalerweise gefilterte Gas zu einem Plattenwärmeüberträger, mit dem die gewünschte Rauchgastemperatur mit Kühlwasser eingestellt werden kann. Gleichzeitig kondensiert im Wärmeaustauscher die im Gas enthaltene Feuchtigkeit, welche als eine leicht saure Flüssigkeit im nachfolgenden Phasentrenner aus dem Prozess entfernt wird. Bei den meisten anderen Versuchsanlagen erfolgt die Kondensation und Temperatureinstellung in einem  $\text{SO}_2$  Vorwäscher, worauf hier bewusst verzichtet wurde. Zum einen würde sich dadurch die Menge des im Vorwäscher umgewälzten Waschwassers erhöhen, welches kontinuierlich abgezogen werden müsste, zum anderen würde der Säureeintrag einen höheren Neutralisationsverbrauch bedingen (meistens durch Einbringung von  $\text{NaOH}$ - oder  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung). Durch die separate Abtrennung des Kondenswassers kann der Vorwäscher stabiler und einfacher betrieben werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, den Vorwäscher ebenfalls über einen Bypass zu umgehen. Daher ist eine separate Temperatureinstellung in diesem Betriebsfall die einzige Variante, die gewünschte Temperatur zu erreichen.

Wie schon erwähnt, wird das Rauchgas normalerweise in einen  $\text{SO}_2$  Vorwäscher eingeleitet, um das im Gas enthaltene Rest- $\text{SO}_2$  vor der  $\text{CO}_2$  Absorption zu entfernen. Bei Aminlösungen, welche die Standardmedien für diese Art von Abscheidung darstellen, bilden sich durch Reaktionen mit  $\text{SO}_2$  Abbauprodukte, welche sowohl die Performance der Anlage als auch die Emissionen negativ beeinflussen können. Aus diesem Grund wird mittels eines  $\text{NaOH}$ -Wäschers das Gas vollständig von  $\text{SO}_2$  befreit.

Nach der Vorbehandlung (Staubfiltration, Kühlung,  $\text{SO}_2$  Abscheidung) tritt das Gas in die  $\text{CO}_2$  Absorberkolonne ein. Im Gegenstrom zur Absorptionsflüssigkeit wird das Gas von unten nach oben durch eine Packung geleitet, welche die Austauschoberfläche für die Reaktion zwischen Gas- und Flüssigphase erhöht. Über der Absorptionseinheit befindet sich eine Waschstufe, welche mit Deionat beaufschlagt wird, das im Kreis gepumpt wird. Der Sinn dieser Waschstufe ist

die Verringerung von Emissionen und in erster Linie das Abkühlen des behandelten Gases. Im Zuge der CO<sub>2</sub> Absorption werden die Medien aufgrund der Absorptionseenthalpie aufgewärmt. Da das gereinigte Gas mit Wasser gesättigt die Absorptionsstufe verlässt, würde immer mehr Wasser verloren gehen, was die Absorptionsmittelkonzentration verändern würde. Um das zu vermeiden, wird das den Absorber verlassende Gas annähernd auf die Eintrittstemperatur abgekühlt, wobei die Sättigung aufgrund unterschiedlicher Druckniveaus beim Ein- und Austritt der Kolonne berücksichtigt werden muss. In Abhängigkeit des Druckverlustes in der Kolonne, welcher von den Prozessbedingungen abhängig ist, ist die Austrittstemperatur ein wenig höher (z.B.: Eintritt: 40 °C; Austritt: 42 °C). Das in der Waschstufe entstehende Kondenswasser wird über einen Siphon wieder in den Absorptionsprozess rückgeführt. Über einen Tropfenabscheider verlässt das gereinigte Rauchgas dann den Prozess.

Die aufgeladene Flüssigkeit wird aus dem Absorbersumpf über einen Wärmeüberträger in die Desorberkolonne geleitet. Im Wärmeaustauscher findet eine Wärmeübertragung von der regenerierten zur aufgeladenen Flüssigkeit statt, wodurch sich die aufgeladene Flüssigkeit auf ca. 110 °C (abhängig von den Prozessbedingungen und eingesetzten Medien) aufheizt. Die heiße Flüssigkeit tritt am Kopf in die Desorberkolonne ein, von wo sie durch eine Packung nach unten in den Sumpf rieselt. Im Sumpf ist ein elektrischer Heizstab installiert, der die Flüssigkeit auf Verdampfungstemperatur bringt, welche vom vorherrschenden Druck in der Kolonne abhängig ist. Im Normalbetrieb wird der Desorber mit 1 bar<sub>ü</sub> betrieben, wodurch sich eine Temperatur im Sumpf von ca. 120 °C ergibt. Aufgrund der unterschiedlichen Dampfdrücke der Komponenten der Absorptionsmedien, wird bei dieser Temperatur vorrangig Wasser verdampft, welches als Strippdampf in der Kolonne aufsteigt. Die Temperatur und die Verringerung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks aufgrund des Strippmediums bewirken die Austreibung von CO<sub>2</sub>, welches mit dem Dampf durch eine Waschstufe und einem Tropfenabscheider die Desorberkolonne verlässt. In einem nachfolgenden Kondensator wird das Gasgemisch auf die geringstmögliche Temperatur abgekühlt, um an dieser Stelle den Wasserverlust zu minimieren. Je nach Witterungsbedingungen kann eine Temperatur bis zu 18 °C oder weniger erreicht werden. Die Sättigung bei dieser Temperatur und dem vorhandenen Überdruck sorgt dafür, dass sehr wenig Wasser verloren geht. Die Wasserbilanz kann nötigenfalls mit Hilfe der Waschstufe des Absorbers wieder ausgeglichen werden. Das Kondenswasser wird über einen Siphon wieder in das System rückgeführt. Die heiße und regenerierte Flüssigkeit wird aus dem Sumpf des Desorbers abgezogen und über den Hauptwärmeüberträger einem weiteren Wärmeaustauscher zugeführt. Beim Hauptwärmeaustauscher erfolgt der Wärmeübergang auf das kalte, beladene Medium, beim folgenden kleineren Wärmeaustauscher wird die Flüssigkeit mit Kühlwasser auf eine gewünschte Temperatur eingestellt. Danach kann das Medium wieder am Kopf des Absorbers aufgegeben werden. Das vom Wasserdampf weitgehend befreite CO<sub>2</sub> kann nun entweder in die Atmosphäre entlassen werden, oder wenn gewünscht der Kompressions- und Flaschenabfüllstation zugeführt werden. In diesem Modul wird das CO<sub>2</sub> zunächst in einem zweistufigen Kompressor auf 17 bar verdichtet. Das dabei entstehende Kondenswasser wird entfernt und abgeführt. Das noch immer

feuchte Gas wird über einen Membrantrockner geleitet, um auch den letzten Rest Feuchtigkeit aus dem CO<sub>2</sub>-Strom zu entfernen. Über einen Kolbenkompressor wird das trockene CO<sub>2</sub> weiter verdichtet und im überkritischen Zustand in Gasflaschen abgefüllt.

## 4.2.2 Technische Daten

Im Folgenden werden tabellarisch die geometrischen Daten der Abscheideeinheit dargestellt. Charakteristisch sind in erster Linie die Packungsparameter, da diese Werte die weiteren Prozessparameter (wie z.B.: maximaler Gasvolumenstrom, Abscheideeigenschaften und dementsprechende Liquid to Gas Ratio, ...) sehr stark beeinflussen und einschränken.

Tabelle 4-2: Packungsparameter der Abscheideeinheit

	Vorwäscher	Absorber	Absorber Waschstufe	Desorber	Desorber Waschstufe
Durchmesser innen [mm]	150	150	150	100	100
Packungshöhe [m]	2	12	2	8	2
Packungstyp	RSP 200X	RSP 250	RSP 200X	RSP 250	RSP 200X

Die Raschig Super-Pak 250, welche sowohl in der Absorber- als auch in der Desorbereinheit verbaut ist, gibt den maximal möglichen Gasvolumenstrom vor. Wie in Abbildung 4-4 ersichtlich, ist die Raschig Super-Pak 200X für höhere Gasbelastungen ausgelegt.

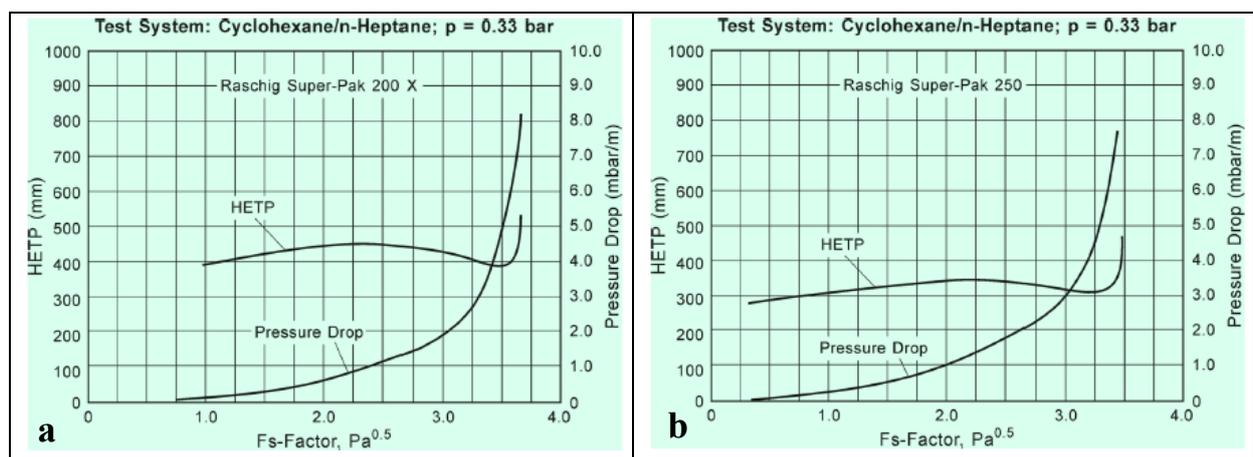


Abbildung 4-4: Druckverlustrs- und HETP-Diagramme der eingesetzten Packungen: a) Raschig Super-Pak 200 X; b) Raschig Super-Pak 250; (Quelle: Raschig Bulletin 501)

Aufgrund des Druckverlustes der Raschig Super-Pak 250 können in der Versuchsanlage für die ganze Packungshöhe (12 m) nur Gasvolumenströme bis ca. 120 m<sup>3</sup>/h ( $\hat{=}$  F-Faktor 2 Pa<sup>0,5</sup>) realisiert werden. Bei höheren Gasgeschwindigkeiten wird die vorhandene Gebläseleistung überschritten.

Folgende Prozessparameter können beim CO<sub>2</sub>SEPPL variiert werden:

*Tabelle 4-3: Prozessparameter der Abscheideeinheit*

	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Standard</i>
F-Faktor [Pa <sup>0,5</sup> ]	0,8	2	1,5
L/G Verhältnis [l/m <sup>3</sup> ]	1,5	5*	2,5 – 3,5
Packungshöhe [m]	3	12	12
Eintrittstemperatur Gas [°C]	25	55	40
Eintrittstemperatur Flüssigkeit [°C]	25	60	40
Desorber Druck [bar]	1	3	2

\*) Es können auch höhere L/G Verhältnisse eingestellt werden, allerdings müsste man dazu den F-Faktor herabsetzen. Für Versuche mit MEA ist ein L/G Verhältnis über 5 l/m<sup>3</sup> nicht realistisch. Daher besteht auch keine Notwendigkeit, geringe F-Faktoren einzustellen, um das L/G Verhältnis zu erhöhen.

## 5 Versuchsergebnisse

Auch wenn der Fokus dieser Arbeit nicht auf praktischen Versuchsergebnissen der Anlagen liegt, so soll hier doch ein kleiner Einblick in einige Resultate der Experimente gegeben werden. Für eine genauere Betrachtung der Versuchsergebnisse sei auf Veröffentlichungen auf Konferenzen oder Fachjournalen verwiesen (z.B.: Koller et al., 2011; Posch, 2013; Fellner, 2014; Rabensteiner et al., 2014).

Vorerst wird allerdings im nächsten Kapitel auf die Analysemethode in Bezug auf die CO<sub>2</sub> Beladungsbestimmung der Absorptionsflüssigkeit eingegangen.

### 5.1 *Analyse der Beladung*

Aufgrund verschiedener Varianten in Bezug auf die Analyse der CO<sub>2</sub>-Beladung von Aminlösungen soll hier eine Übersicht gegeben werden, welche Methoden im Zuge dieser Dissertation bei ANDRITZ AG untersucht werden.

Mit Hilfe der erhaltenen Versuchsergebnisse und Erfahrungen kann eine Entscheidung getroffen werden, welche (Labor-)Analysemethode für präzise Beladungsmessungen herangezogen werden kann.

#### 5.1.1 **Probenvorbereitung**

Die Proben, welche mit den verschiedenen Analysevarianten untersucht werden, werden im Labor hergestellt. Aus diesem Grund handelt es sich bei den Ergebnissen „nur“ um Laborresultate, wobei allerdings die Aussagekraft dieser Untersuchungen auch auf Feldversuche übertragen werden kann.

Folgende Proben werden hergestellt (0 = unbeladen; max/2 = halb beladen; max = voll beladen):

*Tabelle 5-1: Einwaagen und Konzentrationen der Proben*

	<i>H<sub>2</sub>O deion. [g]</i>	<i>100 % MEA [g]</i>	<i>68 % PIP [g]</i>	<i>Konzentration berechnet [%]</i>	<i>Bemerkungen</i>
MEA 20 % (0)	800,43	199,37		19,94	
MEA 20 % (max/2)	800,43	199,37		19,94	
MEA 20 % (max)	800,43	199,37		19,94	
MEA 30 % (0)	700,19	301,57		30,10	
MEA 30 % (max/2)	700,19	301,57		30,10	
MEA 30 % (max)	700,19	301,57		30,10	
MEA 40 % (0)	600,15	400,54		40,03	
MEA 40 % (max/2)	600,15	400,54		40,03	
MEA 40 % (max)	600,15	400,54		40,03	
PIP 25 % (0)	190,01		112,07	25,23	*
PIP 25 % (max/2)	190,01		112,07	25,23	*
PIP 25 % (max)	190,01		112,07	25,23	*
PIP 35 % (0)	145,25		154,83	35,09	*
PIP 35 % (max/2)	145,25		154,83	35,09	*
PIP 35 % (max)	145,25		154,83	35,09	*

\*) 68 %iges Piperazin ist gefroren, tatsächliche Konzentration erst durch Analyse bestimmbar

Die Beladung der Proben erfolgt mit 100 %igem CO<sub>2</sub>, welches mit Hilfe von Gaswaschflaschen durch die Lösungen geleitet wird. Nach anfänglicher Wärmeentwicklung kann ein Abnehmen der Temperatur beobachtet werden, und nach ca. 20 minütigem Durchströmen der Flüssigkeit wird davon ausgegangen, dass die Lösung mit CO<sub>2</sub> voll beladen ist. Für die Herstellung der halb beladenen Proben wird eine voll beladene Probe 50/50 mit einer unbeladenen Probe gemischt.

### 5.1.2 Variante 1: Titrationskurven

Bei der Beladungsbestimmung anhand von Titrationskurven besteht die Möglichkeit, gleichzeitig die Aminkonzentration und bei MEA-Lösungen auch die CO<sub>2</sub>-Beladung zu bestimmen. Zudem können über diese Analyseverfahren für unterschiedliche Proben die Äquivalenzpunkte bestimmt werden, was die Auswahl eines geeigneten Farbindikators für andere Analyseverfahren erleichtert.

#### Methode

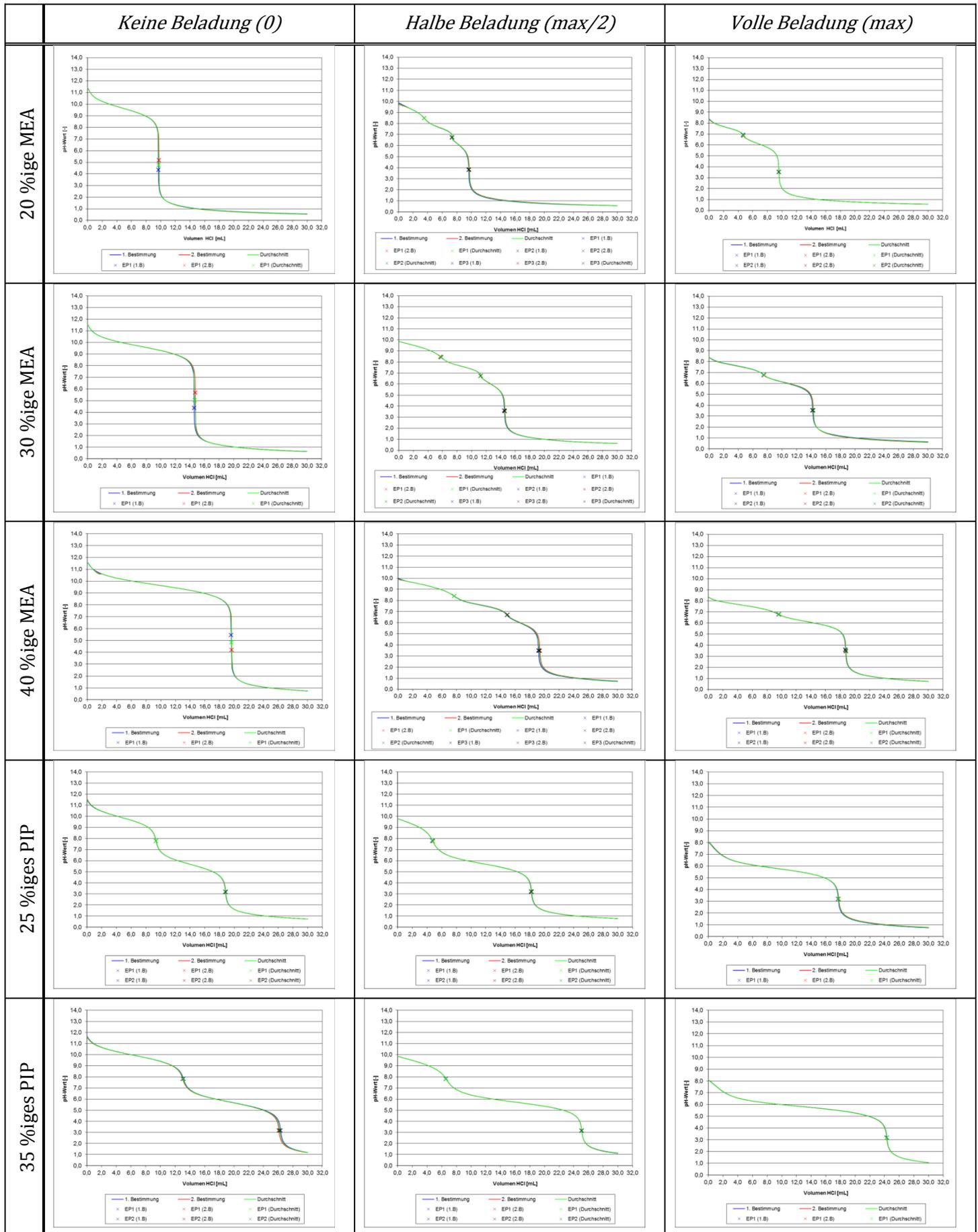
Da es sich bei dieser Methode um eine instrumentelle handelt, werden die Versuche im Labor der ANDRITZ AG in Raaba-Grambach durchgeführt, da hier das notwendige Equipment vorhanden ist. Es werden 3 ml Probe in ein 100 ml Becherglas gefüllt und mit H<sub>2</sub>O deion. auf ca. 20 ml aufgefüllt. Anschließend wird die Titration durchgeführt.

Für die Aufnahme der Titrationskurven wird ein Metrohm Titrand 799 mit zugehöriger pH-Elektrode (nicht temperaturkompensiert) verwendet. Nach durchgeführter Kalibration kann eine automatische Analyseverfahren erstellt werden, welche immer 30 ml einer 1 M HCl-Lösung (Titrisol®) in einem Zeitraum von annähernd 20 min zudosiert.

#### Ergebnisse

Die Titrationskurven werden doppelt aufgenommen, wobei zwischen den Kurven beinahe keine Unterschiede ersichtlich sind. Daher wird auf eine dritte Bestimmung verzichtet.

Tabelle 5-2: Übersicht aller Titrationskurven



Die Berechnung der Konzentration erfolgt mit Hilfe folgender Formel:

$$M_{Probe} = \frac{V_{HCl} * HCl_M}{V_{Probe} * b} \quad Gl. 5-1$$

$M_{Probe}$  ... molare Basenkonzentration der Probe (mol/l)

$V_{HCl}$  ... Titrator-Volumen des letzten Äquivalenzpunktes (ml)

$V_{Probe}$  ... eingesetzte Probemenge (3 ml)

$HCl_M$  ... molare Konzentration HCl (1 mol/l)

$b$  ... Anzahl der basischen Amingruppen (MEA: 1; PIP: 2)

Die Umrechnung auf Massenprozent erfolgt folgendermaßen:

$$Probe_{wt} = \frac{M_{Probe} * MM_{Amin}}{\rho_{Probe}} * 100\% \quad Gl. 5-2$$

$Probe_{wt}$  ... Basenkonzentration der Probe (m%)

$\rho_{Probe}$  ... Dichte der Probe ( $kg/m^3$ )

$MM_{Amin}$  ... molare Masse des Amins (MEA: 61,08 g/mol; PIP: 86,14 g/mol)

Die Dichte der Proben wurde in experimentellen Versuchen für den hier beobachteten Bereich unter anderem für MEA und PIP untersucht (Unger, 2013):

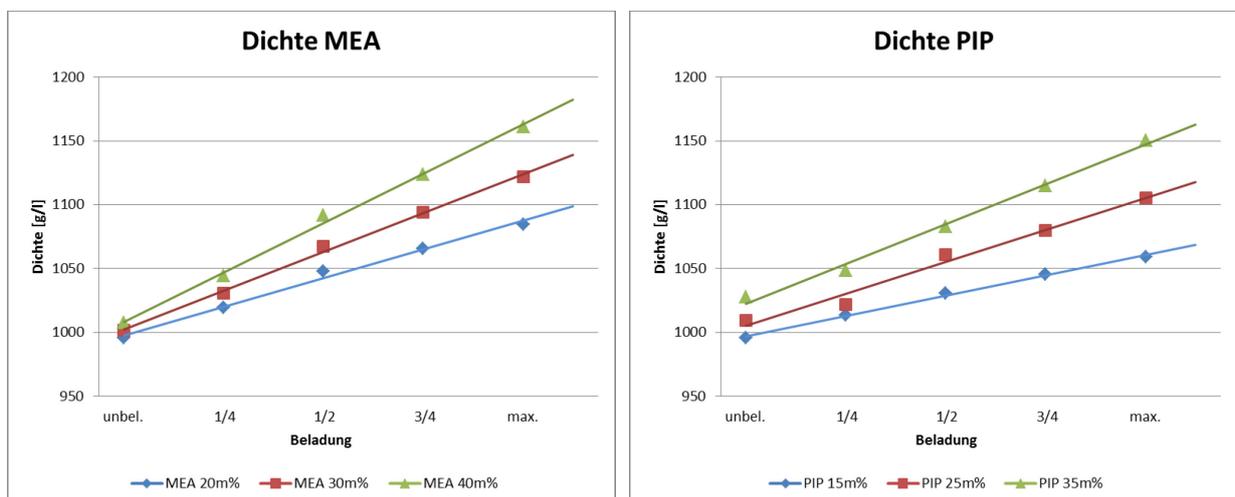


Abbildung 5-1: gemessene Dichten MEA und PIP

Die gemessenen Werte können mittels einer linearen Korrelation zugänglich gemacht werden (siehe Gl. 5-3).

$$\rho_{Probe} = k * \alpha_{exp} + e \quad Gl. 5-3$$

Die Variable  $\alpha_{\text{exp}}$  stellt in diesem Fall die zu erwartende Beladung der Probe dar und wird in Viertelschritten in die Gleichung eingesetzt (0; 0,25; 0,5; 0,75; 1). Die maximale Beladung entspricht bei den üblichen Versuchsbedingungen ca. 0,55 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>Amin</sub>. Das bedeutet, für Analysen bei Feldversuchen sollte für die angereicherte Lösung  $\alpha_{\text{exp}} = 1$  (0,55 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>Amin</sub>) und für die regenerierte Lösung  $\alpha_{\text{exp}} = 0,45$  (0,25 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>Amin</sub>) angenommen werden. Die Abweichung kann dann bei genauer Kenntnis der tatsächlichen Beladung korrigiert werden. Die Parameter  $k$  und  $e$  sind in Tabelle 5-3 angegeben.

*Tabelle 5-3: Korrelationsparameter Dichte*

	$k$	$e$
20 % MEA	89,68	997,72
30 % MEA	121,83	1002,1
40 % MEA	154,68	1008,3
15 % PIP	63,53	997,18
25 % PIP	100,14	1005,3
35 % PIP	124,91	1022,4

Folgende Konzentrationen können gefunden werden:

*Tabelle 5-4: gemessene Konzentrationen (Titrationskurven)*

	<i>Keine Beladung (0)</i>	<i>Halbe Beladung (max/2)</i>	<i>Volle Beladung (max)</i>
20 %ige MEA	19,78 %	19,70 %	19,51 %
30 %ige MEA	29,83 %	29,61 %	29,01 %
40 %ige MEA	40,00 %	39,27 %	38,17 %
25 %iges PIP	27,04 %	26,18 %	25,46 %
35 %iges PIP	37,65 %	36,02 %	34,91 %

Zur Berechnung der Beladung kann sich (nur bei MEA) der Umstand zunutze gemacht werden, dass das gebundene CO<sub>2</sub> durch die Zugabe von Säure beim vorletzten Äquivalenzpunkt nicht mehr als Carbamat, sondern als Hydrogencarbonat in Lösung vorliegt (ungefähr pH 7). Durch weitere Zugabe von Säure kann nun das gesamte Hydrogencarbonat ausgetrieben werden. Der letzte Äquivalenzpunkt gibt das Ende des Austreibevorgangs an. In folgender Grafik ist dieser Vorgang schematisch dargestellt.

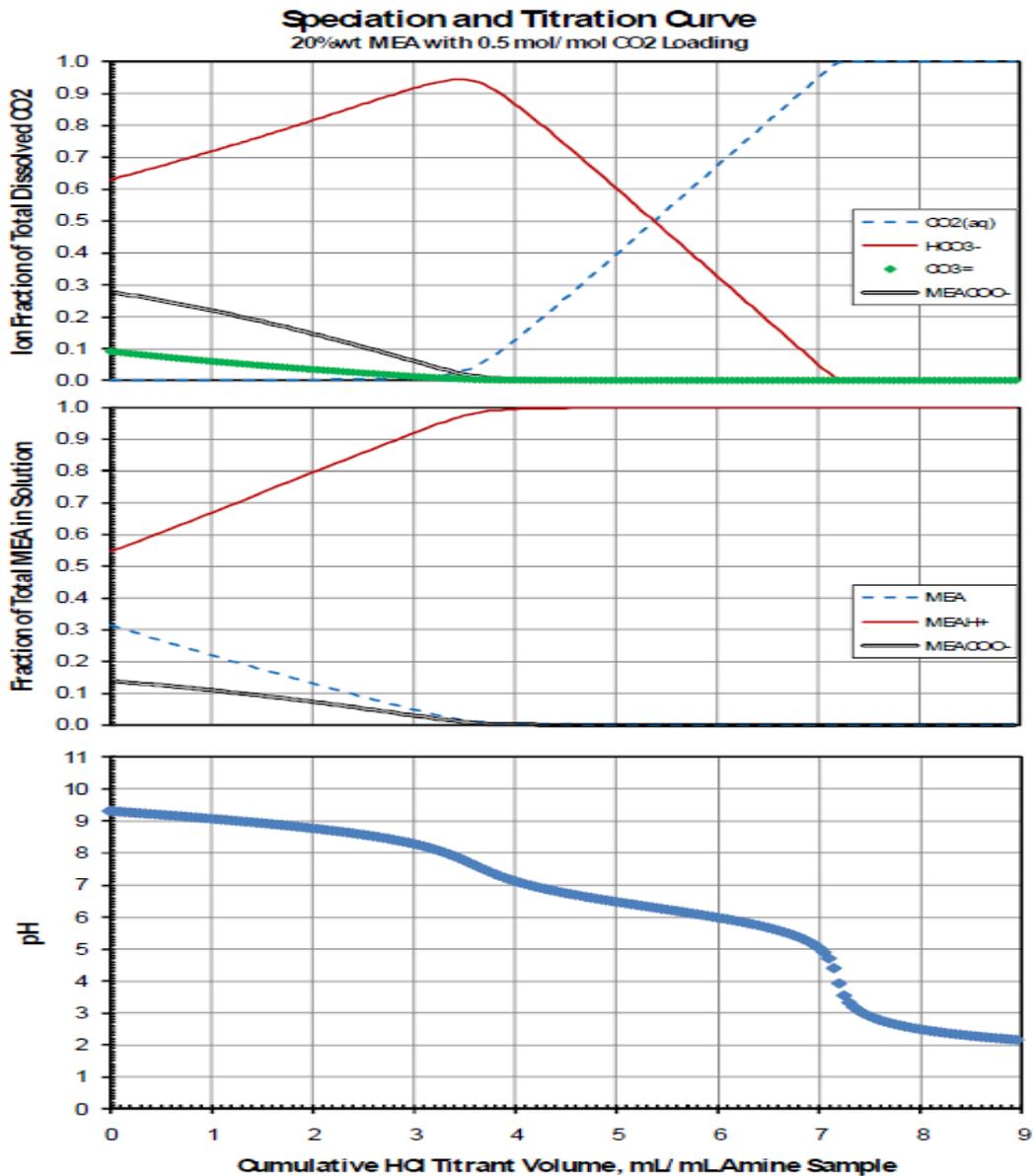


Abbildung 5-2: schematische Darstellung des CO<sub>2</sub> Austreibevorgangs (Quelle: Hatcher and Weiland, 2010)

Aufgrund dieser Erkenntnis kann mit folgender Formel die Beladung bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{V_2 - V_1}{V_2} \quad \text{Gl. 5-4}$$

- $\alpha$  ... CO<sub>2</sub>-Beladung [mol CO<sub>2</sub>/mol Base]
- $V_1$  ... HCl-Volumen des vorletzten Äquivalenzpunktes
- $V_2$  ... HCl-Volumen des letzten Äquivalenzpunktes

In Tabelle 5-5 sind die auf diese Weise bestimmten Beladungen angegeben:

*Tabelle 5-5: CO<sub>2</sub>-Beladungsbestimmung (Titrationskurven)*

	<i>Keine Beladung (0)</i>	<i>Halbe Beladung (max/2)</i>	<i>Volle Beladung (max)</i>
20 %ige MEA	0,000	0,238	0,508
30 %ige MEA	0,000	0,225	0,471
40 %ige MEA	0,000	0,225	0,487
25 %iges PIP	n.b.	n.b.	n.b.
35 %iges PIP	n.b.	n.b.	n.b.

Die Beladungen der Piperazinproben können nicht bestimmt werden, da sich aufgrund zweier Amingruppen mit unterschiedlichen pKs-Werten Beeinflussungen ergeben, die eine Beladungsbestimmung auf diese Weise nicht zulassen.

### Beobachtungen

Bei der Entwicklung der Titrationsmethode kann festgestellt werden, dass praktisch kein Unterschied bei den Resultaten besteht, wenn die Titrationsdauer verlängert wird. Auch bei Methoden, welche beinahe eine Stunde in Anspruch nehmen, werden dieselben Titrationskurven wie bei einer 20 minütigen Titration erhalten. Noch kürzer wäre zwar möglich, aber nicht mehr ratsam, da das ausgetriebene CO<sub>2</sub> eine gewisse Zeit benötigt, um die Lösung zu verlassen. Wenn es noch in Lösung ist, beeinflusst diese hohe CO<sub>2</sub> Konzentration die Titration und kann zu falschen Ergebnissen führen. 20 min ist aus diesem Grund eine angemessene Versuchsdauer, vor allem, da die Titration automatisch abläuft, und inzwischen bereits die nächsten Proben vorbereitet werden können.

Eine weitere Beobachtung ist die Bestätigung der CO<sub>2</sub> Austreibung ab pH 7. Ungefähr bei diesem pH-Wert fängt die Probe zu sprudeln an, und CO<sub>2</sub> wird ausgetrieben.

Interessant sind auch die pH-Werte der Lösungen, bevor Säure zugegeben wird (siehe Abbildung 5-3).

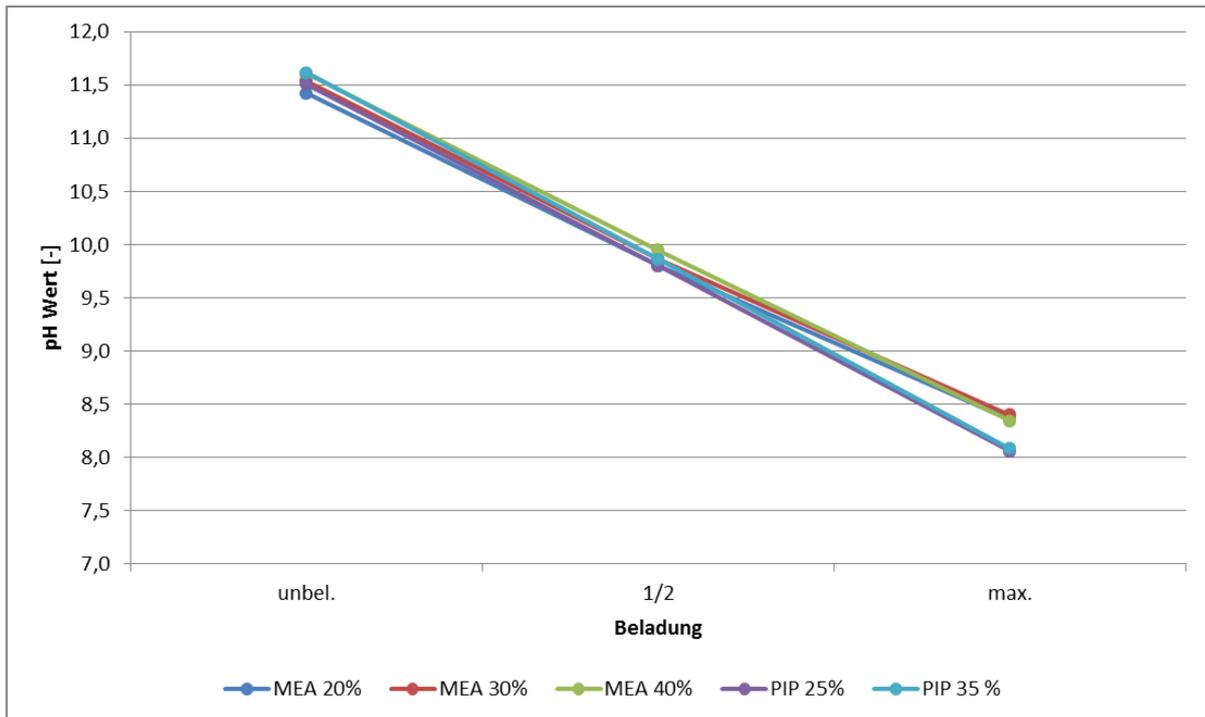


Abbildung 5-3: Start-pH-Werte aller Proben

Wie in Abbildung 5-3 zu erkennen ist, nimmt der Start-pH-Wert aller Proben linear mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Beladung ab. Naturgemäß hängt der pH-Wert nur vom Verhältnis zwischen Säure (CO<sub>2</sub>) und Base (-NH<sub>2</sub>) ab, was diesen Verlauf erklärt. Dabei beeinflusst zum einen weder die Aminkonzentration noch das Absorptionsmittel den pH-Wert.

Eine weitere interessante Beobachtung stellen die unterschiedlichen Basenkonzentrationen in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Beladung dar. Wie in Tabelle 5-4 ersichtlich nimmt die benötigte Menge Titrant (1 M HCl) und damit auch die Basenkonzentration mit zunehmender CO<sub>2</sub>-Beladung ab. Je höher die MEA- bzw. PIP-Konzentration ist, desto weiter weichen die Ergebnisse voneinander ab.

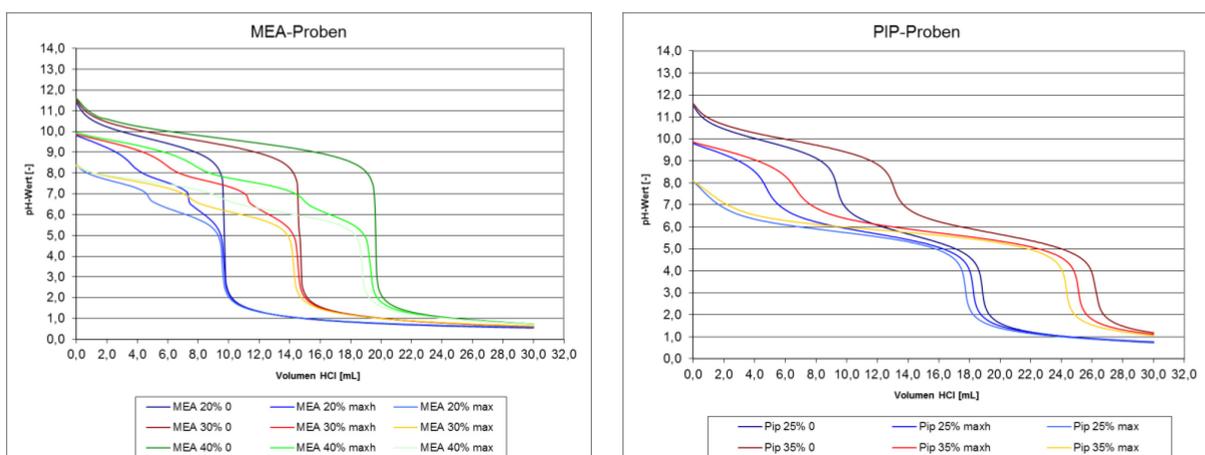


Abbildung 5-4: Titrationskurven der MEA- und PIP-Proben

Wie aus Abbildung 5-4 ersichtlich ist, gibt es (vor allem bei 40 % MEA und den PIP-Proben) große Abweichungen in der Basenkonzentration. Die Konzentrationsbestimmung sollte in Feldversuchen daher immer mit den geringer beladenen Proben vorgenommen werden.

### 5.1.3 Variante 2: HCl-Titration

#### Method

Basis dieser Analysenmethode ist die volumetrische Bestimmung der gelösten CO<sub>2</sub> Menge durch die Titration mit Salzsäure HCl mit einer wie in Abbildung 5-5 dargestellten Apparatur.

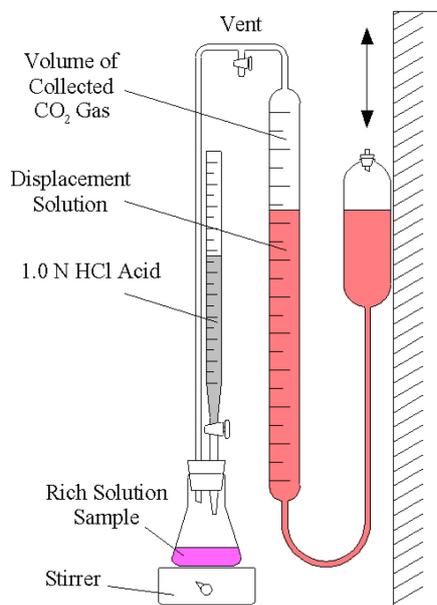


Abbildung 5-5: Analyseapparatur zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Beladung (Quelle: Wappel, 2010)

Die Messapparatur besteht aus einem 100 ml Kolben, in den die zu analysierende Probe gegeben wird. Das ganze System wird gasdicht verschlossen, sodass das gebildete CO<sub>2</sub> nicht in die Atmosphäre entweichen kann. Durch die Titration der beladenen Probelösung mit Salzsäure wird das gelöste CO<sub>2</sub> desorbiert und wiederum in die Gasphase übergeführt. Diese entstehende Menge an CO<sub>2</sub> kann direkt mittels einer Verdrängungsflüssigkeit visualisiert und damit bestimmt werden. Weiters kann durch dieses Verfahren die Konzentration der Probe-Lösung durch die Zugabe von Methylorange oder Methylrot als Indikator bestimmt werden. Für die Konzentrationsbestimmung einer Amin-Lösung (im Beispiel MEA) ist das benötigte Volumen  $V_{\text{HCl,äq}}$  und die Konzentration der Salzsäure  $c_{\text{HCl}}$  am Farbumschlagspunkt notwendig. Die Berechnung der Absorptionsmittelkonzentration erfolgt mit folgender Formel:

$$M_{MEA} = M_{HCl} \frac{V_{HCl_{\text{aq}}}}{V_{MEA}} \quad \text{Gl. 5-5}$$

- $M_{MEA}$  ... molare Absorptionsmittelkonzentration [mol/l]  
 $M_{HCl}$  ... molare Konzentration des Titrators [mol/l] (normalerweise 1 mol/l)  
 $V_{HCl_{\text{aq}}}$  ... zugetropftes Titratorvolumen bis zum Farbumschlag [ml]  
 $V_{MEA}$  ... eingesetzte Probemenge [ml] (normalerweise 3 ml)

Um sicherzustellen, dass auch das gesamte  $\text{CO}_2$  aus der Absorptionslösung entfernt wird, muss nach Erreichen des Äquivalenzpunktes noch Salzsäure im Überschuss hinzugegeben werden. Das tatsächlich entstandene Volumen an  $\text{CO}_2$  ( $V_{\text{CO}_2}$ ) ergibt sich dann aus dem gemessenen verdrängten Volumen abzüglich des Volumens an verwendeter Salzsäure laut folgender Formel:

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{M_{MEA} V_{MEA} V_M} f_{\text{sol}} \quad \text{Gl. 5-6}$$

- $\alpha_{\text{CO}_2}$  ...  $\text{CO}_2$ -Beladung [mol  $\text{CO}_2$ /mol Amin]  
 $V_{\text{CO}_2}$  ... Volumen des ausgetriebenen  $\text{CO}_2$  [ml]  
 $M_{MEA}$  ... berechnete Absorptionsmittelkonzentration [mol/l]  
 $V_{MEA}$  ... eingesetzte Probemenge [ml] (normalerweise 3 ml)  
 $V_M$  ... korrigiertes molares Volumen bei gegebener Temperatur und Druck [l/mol]  
 $f_{\text{sol}}$  ... Korrekturfaktor für physikalische Löslichkeit [-] (1,1)

Die Korrektur des Molvolumens von 22,414 l/mol ist notwendig, da dieses Volumen nur für Normzustände gilt (0 °C, 1013,25 mbar). Die Umrechnung über das ideale Gasgesetz liefert das korrekte Molvolumen bei den vorherrschenden Bedingungen. Die Einführung eines Korrekturfaktors ( $f_{\text{sol}}$ ), welcher durch gravimetrische Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Gehalts ermittelt wurde, dient der Berücksichtigung der vorliegenden physikalischen Löslichkeit des  $\text{CO}_2$  sowohl in der Absorptionslösung als auch in der verdrängten Flüssigkeit.

### Ergebnisse

Die Ergebnisse werden wieder mittels Doppelbestimmung durchgeführt. Da sich die Messungen nur unwesentlich voneinander unterscheiden, ist eine dritte Bestimmung nicht notwendig. Die Ergebnisse der beiden folgenden Tabellen sind jeweils die Mittelwerte der gefundenen Resultate.

*Tabelle 5-6: gemessene Konzentrationen (HCl-Titration)*

	<i>Keine Beladung (0)</i>	<i>Halbe Beladung (max/2)</i>	<i>Volle Beladung (max)</i>
20 %ige MEA	20,56 %	20,67 %	20,67 %
30 %ige MEA	31,35 %	31,35 %	30,34 %
40 %ige MEA	42,76 %	41,08 %	40,16 %
25 %iges PIP	27,89 %	27,13 %	26,60 %
35 %iges PIP	37,26 %	37,15 %	36,29 %

*Tabelle 5-7: gemessene CO<sub>2</sub>-Beladungen (HCl-Titration)*

	<i>Keine Beladung (0)</i>	<i>Halbe Beladung (max/2)</i>	<i>Volle Beladung (max)</i>
20 %ige MEA	0,006	0,295	0,553
30 %ige MEA	0,003	0,277	0,598
40 %ige MEA	0,005	0,270	0,577
25 %iges PIP	0,010 (0,005)	0,422 (0,211)	0,888 (0,444)
35 %iges PIP	0,007 (0,004)	0,439 (0,219)	0,898 (0,449)

Die Klammern bei den Piperazin-Proben geben die CO<sub>2</sub>-Beladung bezogen auf die Aminkonzentration an. Da ein Piperazin-Molekül zwei Amin-Gruppen besitzt, die eine Carbamatbildung ermöglichen könnten, muss das erhaltene Resultat halbiert werden, um eine Vergleichbarkeit mit den MEA-Proben zu erreichen, welche nur eine Amin-Gruppe besitzen.

### Beobachtungen

Die Trends in den Ergebnissen decken sich gut mit den Beobachtungen bei den Titrationskurven. Auch hier sinkt die gemessene Aminkonzentration mit Zunahme der CO<sub>2</sub>-Beladung.

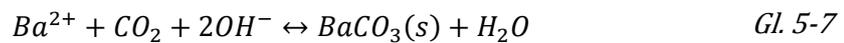
Außerdem fällt während der Analyse auf, dass nach der Zugabe der Überschussmenge an Säure sich Gasbläschen im Probegefäß bilden, welche erst nach langer Zeit oder durch eine stärkere Turbulenz aufgrund der Steigerung der Rührgeschwindigkeit ausgetrieben werden können. Es muss daher nach der Zugabe der Überschusssäure die Rührgeschwindigkeit für eine kurze Zeitdauer erhöht werden.

### 5.1.4 Variante 3: BaCl<sub>2</sub>-Methode

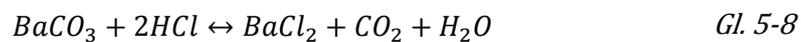
Die BaCl<sub>2</sub>-Methode wird von verschiedenen Universitäten (NTNU, TU Delft ...) angewendet um die CO<sub>2</sub>-Beladung zu bestimmen, die Aminkonzentration kann auf diese Weise allerdings nicht ermittelt werden. Diese wird bei dieser Methode, wie auch bei der HCl-Titration, titrimetrisch bestimmt.

#### Methode

Bei der BaCl<sub>2</sub>-Methode wird das CO<sub>2</sub> ausgefällt, indem es mit BaCl<sub>2</sub> zu BaCO<sub>3</sub> reagiert nach folgender Formel:



Dabei verbindet sich CO<sub>2</sub> äquimolar mit dem zweiwertigen Bariumkation und reagiert zum Carbonat. Um diesen Vorgang zu beschleunigen wird das Gemisch mit verdünnter Natronlauge basischer gemacht (Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts) und für ca. 5 min aufgekocht. Danach muss die Probe abgekühlt und auf Raumtemperatur gebracht werden. Durch das Aufkochen und Abkühlen wird zum einen die Reaktion beschleunigt, zum anderen wird die Agglomeration der Partikel begünstigt. Das nun erhaltene ausgefallene BaCO<sub>3</sub> wird abfiltriert und mit einem Überschuss an verdünnter Salzsäure aufgelöst:



Der nicht zur Auflösung des BaCO<sub>3</sub> benötigte Anteil an Salzsäure wird mit verdünnter Natronlauge rücktitriert. Aufgrund der Kenntnis aller eingesetzten Mengen kann auf die CO<sub>2</sub> Menge und mit der bekannten Aminkonzentration auf die Beladung geschlossen werden.

#### Ergebnisse

Diese Versuche werden im Labor der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Es wird nur die Probe mit 30 %iger MEA analysiert (0; max/2; max). Die Rücktitration mit Natronlauge sollte bis zu einem pH-Wert von 5,2 gemacht werden. Als passender Indikator wird Methylrot verwendet, welcher den Farbumschlag ungefähr bei pH 5 bis 6 aufweist. Für die Titration wird eine 0,1 M NaOH-Lösung verwendet. Die Resultate werden folgendermaßen berechnet:

$$\alpha_{CO_2} = \frac{(V_{HCl} - V_{NaOH}) * M_{HCl}}{2 * 1000} \cdot \frac{V_{Probe} * \rho_{Probe}}{MM_{MEA}} \quad \text{Gl. 5-9}$$

- $\alpha_{CO_2}$  ... CO<sub>2</sub>-Beladung [mol CO<sub>2</sub>/mol MEA]  
 $V_{HCl}$  ... Volumen zugesetztes 0,1 M HCl [ml] (normalerweise 40 ml)  
 $V_{NaOH}$  ... titrierte 0,1 M NaOH-Lösung [ml]  
 $M_{HCl}$  ... Molarität HCl [mol/l] (normalerweise 0,1 M)  
 $V_{Probe}$  ... Volumen der Probe [ml] (normalerweise 0,25 ml)  
 $\rho_{Probe}$  ... Dichte der Probe [g/l] (siehe Gl. 5-10)  
 $MM_{MEA}$  ... molare Masse MEA (61,08 g/mol)

*Tabelle 5-8: gemessene CO<sub>2</sub>-Beladung für 30 %ige MEA (BaCl<sub>2</sub>-Methode)*

<i>Keine Beladung (0)</i>	<i>Halbe Beladung (max/2)</i>	<i>Volle Beladung (max)</i>
0,344 (0,000)	0,508 (0,164)	0,872 (0,528)

Wie in Tabelle 5-8 erkennbar ist, weichen die erhaltenen Resultate von den Ergebnissen anderer Analysevarianten weit ab. Der Blindwert (bei „Keine Beladung“) ist sehr hoch (0,344) und wird bei den beiden anderen Untersuchungen abgezogen (Werte in Klammern). Die Ursache dafür ist nicht geklärt.

### Beobachtungen

Beim Aufkochen der Flüssigkeit tritt am Anfang starke Schaumentwicklung auf. Nach ca. 2 min klingt diese allerdings ab und die Flüssigkeit köchelt dahin. Durch die Schaumentwicklung findet sich auch auf den Wänden des Glasgefäßes weißes Bariumcarbonat, welches mit H<sub>2</sub>O deion. sorgfältig abgewaschen werden muss.

Wie schon im vorigen Kapitel beschrieben, ist eine genaue Titration mit Methylrot und den niedrig konzentrierten Chemikalien nur schwer möglich. Der Farbumschlag von rot-violett auf rot, orange bis gelb bewegt sich im Bereich von ca. 2 ml Titrierlösung, was natürlich die Auswertung ungenau macht. Hier ist eine instrumentelle Unterstützung notwendig, welche zumindest aus einer pH-Elektrode, besser noch einem Autotitrator besteht.

Des Weiteren ist das genaue und präzise Arbeiten bei dieser Methode sehr wichtig. Beim Abwaschen des Filters kann leicht etwas hängen bleiben, sowohl am Filter als auch am Filtrationsgefäß. Durch das häufige Nachwaschen fallen große Mengen an kontaminierten Abfällen an, die, da sie Barium enthalten, gesondert entsorgt werden müssen.

### 5.1.5 Variantenauswahl

Nach Überprüfung der Analysevarianten, wird Variante 3 (BaCl<sub>2</sub> Methode) abgelehnt. Das hat mehrere Gründe. Zum einen ist ohne die notwendige instrumentelle Laborunterstützung eine gute Analyse nicht oder nur schwer möglich, zum anderen müssen hier giftige Chemikalien verwendet werden, was den Einsatz sicherheitstechnisch fragwürdig macht. Außerdem ist der Aufwand sehr hoch (Ausfällen, Aufkochen, Abkühlen, Nachwaschen, Auflösen ...), wodurch viele Fehlerquellen vorhanden sind. Für Feldversuche ist diese Variante ebenfalls nicht einsetzbar.

Variante 1 (Titrationskurven) ist trotz der Einfachheit der Methode für Feldversuche nur dann geeignet, wenn instrumentelle Analysegeräte vorhanden sind. Wenn das der Fall ist, sollte diese Methode angewendet werden, da Anwenderfehler und subjektiver Eindruck auf ein Minimum reduziert werden. Da bei den Versuchsanlagen diese Art der instrumentellen Analytik aber leider nicht vorhanden ist, wird auf Variante 2 zurückgegriffen. Trotzdem können Erkenntnisse aus dieser Methode dazu beitragen, den Abscheideprozess online besser zu verfolgen (siehe Abbildung 5-3). Die Resultate der pH Werte vor Zugabe von Säure werden dazu benutzt, die im Prozess aufgezeichneten pH Werte mit Hilfe einer geeigneten Ausgleichsgeraden (welche in Feldversuchen noch weiter angepasst wird) in CO<sub>2</sub>-Beladung umzurechnen. Auch wenn die Beladung im Labor nochmals kontrolliert wird, kann so sehr schnell und einfach die Beladung online aufgezeichnet werden.

Variante 2 (HCl-Titration) ist die Methode der Wahl, da eine Analyse sehr schnell, einfach und kostengünstig möglich ist. Außerdem können die Aminkonzentration und die CO<sub>2</sub>-Beladung in einem Analyseschritt bestimmt werden. Aus diesem Grund wird jeweils eine Analyseapparatur in Dürnrrohr und Leoben aufgebaut, um vor Ort möglichst schnell gesicherte Ergebnisse zu bekommen.

## 5.2 Ergebnisse Sprühwäscher

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, ist im Technikum der Montanuniversität Leoben ein Sprühwäscher aufgebaut, welcher in Kombination mit einer Desorbereinheit für die experimentelle Untersuchung von CO<sub>2</sub> Abscheideversuchen herangezogen wird. Im Laufe dieser Dissertation wurde die Anlage erneuert und teilweise umgebaut. Die Versuchsergebnisse, die hier gezeigt werden, beziehen sich immer auf die neuere Anlage, welche auch im vorher angesprochenen Kapitel beschrieben ist.

Um die Eignung eines Sprühwäschers für die CO<sub>2</sub> Absorption zu zeigen, werden Abscheideversuche durchgeführt (Fellner, 2014), welche einen gesamten Sprühwäscher abbilden sollen. Normalerweise können in dieser Laboranlage aufgrund der geringen Höhe nur Teilabschnitte der Absorption untersucht werden. Werden diese Teilabschnitte allerdings wieder zusammengesetzt, ergibt sich ein gutes Bild des Gesamtapparates. Im vorliegenden Fall kann aufgrund der beliebigen Zusammensetzung des zu behandelnden Gases und die durch den Desorber mögliche einstellbare CO<sub>2</sub> Beladung der Flüssigkeit jeder Teilabschnitt genau dargestellt werden. In Abbildung 5-6 wird das Prinzip dieser Stufenanordnung dargestellt, wobei eine Stufe eine Abscheidehöhe von 3,5 m aufweist.

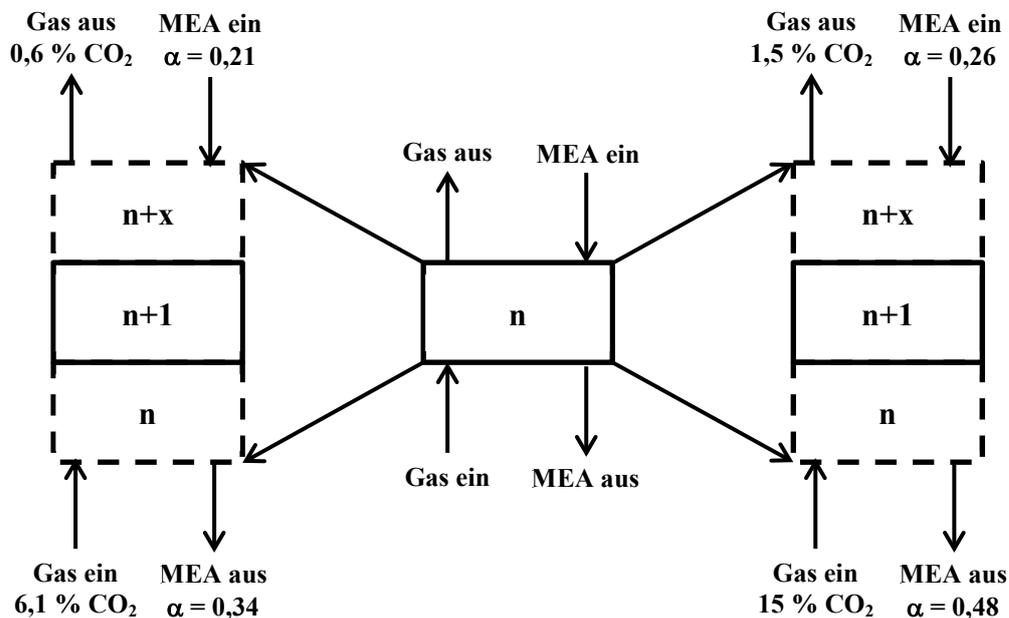


Abbildung 5-6: Schematische Darstellung der Abscheidestufen im Sprühwäscher

Wie aus obiger Abbildung ersichtlich ist, werden die Versuche für zwei unterschiedliche Fälle durchgeführt: Abscheidung beim Kohlekraftwerk (CO<sub>2</sub> = 15%) und beim Gaskraftwerk (CO<sub>2</sub> = 6,1 %). Durch das geringere treibende Konzentrationsgefälle im Gaskraftwerksfall, welches durch das Verhältnis des CO<sub>2</sub> Partialdrucks und der Eintrittsbeladung der MEA Lösung vorherrscht, muss eine niedrigere Anfangsbeladung gewählt werden ( $\alpha = 0,21 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ ) als beim Kohlefall. Auch die Austrittsbeladung ist im Gasfall geringer als beim Kohlefall, was sich

wiederum negativ auf den Energieverbrauch im Desorber auswirkt. Es ist zwar möglich, die Beladung zu erhöhen (siehe Abbildung 2-1), allerdings ist die Abscheidekinetik dann dermaßen reduziert (aufgrund des niedrigen Konzentrationsgefälles), dass der Sprühwäscher um einiges höher werden muss (siehe Abbildung 5-7).

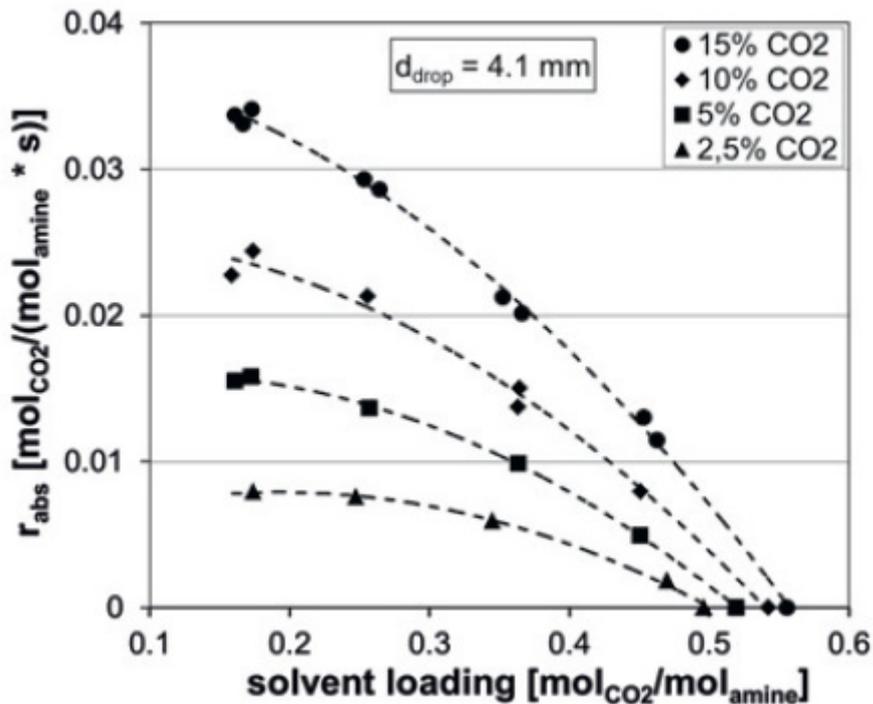


Abbildung 5-7: Abhängigkeit der Abscheidekinetik von der CO<sub>2</sub> Beladung (Quelle: Seyboth et al., 2014)

Wie in obiger Abbildung ersichtlich ist, nimmt die Abscheidekinetik mit höherer Beladung ab. In diesem Fall wurden Einzeltröpfchenversuche durchgeführt, mit einem Tropfendurchmesser von 4,1 mm bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub> Konzentrationen im Testgas.

Bei der gewählten Anfangsbeladung von 0,21 bzw. 0,26 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>Amin</sub> (siehe Tabelle 5-9) kann von einer akzeptablen Stufenanzahl ausgegangen werden, da sich in diesem Bereich die Abscheidekinetik noch auf einem verhältnismäßig hohen Niveau befindet. Zusätzlich wird für die Versuche eine Düse mit einem kleineren Tropfenspektrum verwendet (siehe Abbildung 4-2), was aufgrund der größeren Austauschoberfläche die Abscheidung positiv beeinflusst.

Bei beiden Versuchen werden folgende Medien eingesetzt (Tabelle 5-9):

*Tabelle 5-9: Übersicht der eingesetzten Medien (Sprühwäscherexperimente)*

		<i>Versuch 1</i>	<i>Versuch 2</i>
Gas	CO <sub>2</sub> [vol%]	15,1	6,1
	O <sub>2</sub> [vol%]	6,0	6,0
	N <sub>2</sub> [vol%]	78,9	87,9
	Volumenstrom [Bm <sup>3</sup> /h]	150,0	150,0
Flüssigkeit	MEA Konzentration [mol/l]	5,0	5,0
	Eintrittstemperatur [°C]	40,0	40,0
	Anfangsbeladung [mol <sub>CO2</sub> /mol <sub>MEA</sub> ]	0,26	0,21
	L/G Verhältnis [l/m <sup>3</sup> ]	5,5	5,7

In den nächsten beiden Kapiteln werden die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen dargestellt (Fellner, 2014).

### 5.2.1 Versuch 1: 15 % CO<sub>2</sub>

Da im Bereich der CO<sub>2</sub> Abscheidung für Kohlekraftwerke durch andere Forschungsprojekte bereits Erfahrungen über das Prozessverhalten vorhanden sind, wird mit dieser Versuchsreihe begonnen. Wie bereits erwähnt, soll ein synthetisches Rauchgas mit einem CO<sub>2</sub> Gehalt von 15 % zu 90 % von CO<sub>2</sub> befreit werden. Dafür wird 5 M MEA Lösung mit einer Anfangsbeladung von 0,26 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>MEA</sub> verwendet. Diese Beladung stellt aus Erfahrungen von Vorversuchen einen guten Kompromiss zwischen Reaktionskinetik und Regenerationsenergieverbrauch dar. Die Endbeladung ergibt sich aufgrund der abzuscheidenden Menge an CO<sub>2</sub>.

In Abbildung 5-8 ist die CO<sub>2</sub> Konzentration über alle notwendigen Abscheidestufen angegeben.

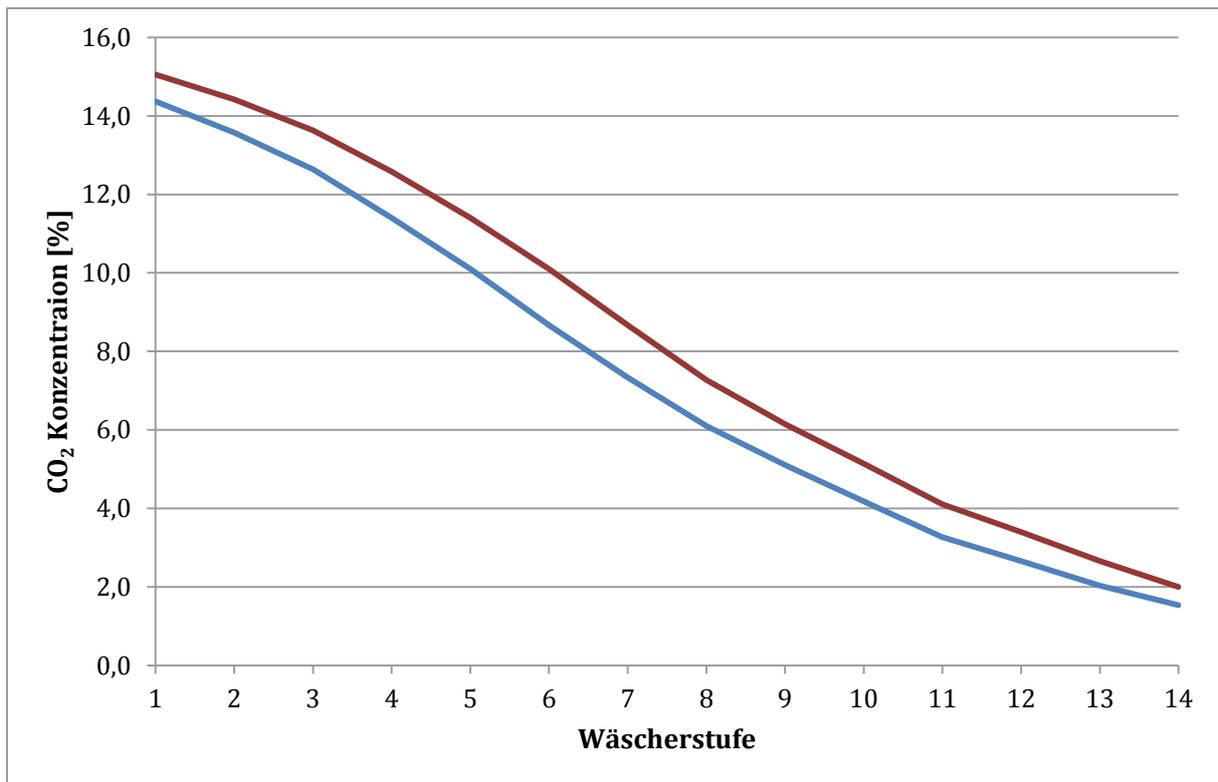


Abbildung 5-8: CO<sub>2</sub> Konzentration Versuch 1 (— Eintritt Stufe; — Austritt Stufe)

Wie aus obiger Abbildung ersichtlich ist, sind 14 Abscheideeinheiten mit einer Höhe von 3,5 m notwendig, was eine Gesamthöhe für diese Prozesskonfiguration von 49 m ergeben würde. Diese Absorberhöhe stellt durchaus eine realistische Baugröße dar. Durch eine Optimierung der Düsengeometrie kann sich die Abscheideleistung sicherlich noch erhöhen und eine geringere Bauhöhe erreicht werden, allerdings ist bei einem zu kleinen Tropfendurchmesser ein erhöhter Tropfenausstrag zu beobachten, was die Abscheideleistung wiederum vermindert. Die hier verwendete Düse stellt mit Tropfengrößen um 0,7 mm bereits eine Lösung dar, welche großtechnisch vermutlich nicht angewendet werden würde. Die Laborbedingungen (schmale Kolonne, viel Randwasser) allerdings machen eine Anpassung auf die Umstände notwendig, weshalb eine kleinere Düse verwendet wird, um diverse Einflussparameter zu kompensieren.

Durch die Messung der CO<sub>2</sub> Ein- und Austrittskonzentration kann ein Profil des Abscheidegrades in der Kolonne erstellt werden, welches in Abbildung 5-9 ersichtlich ist.

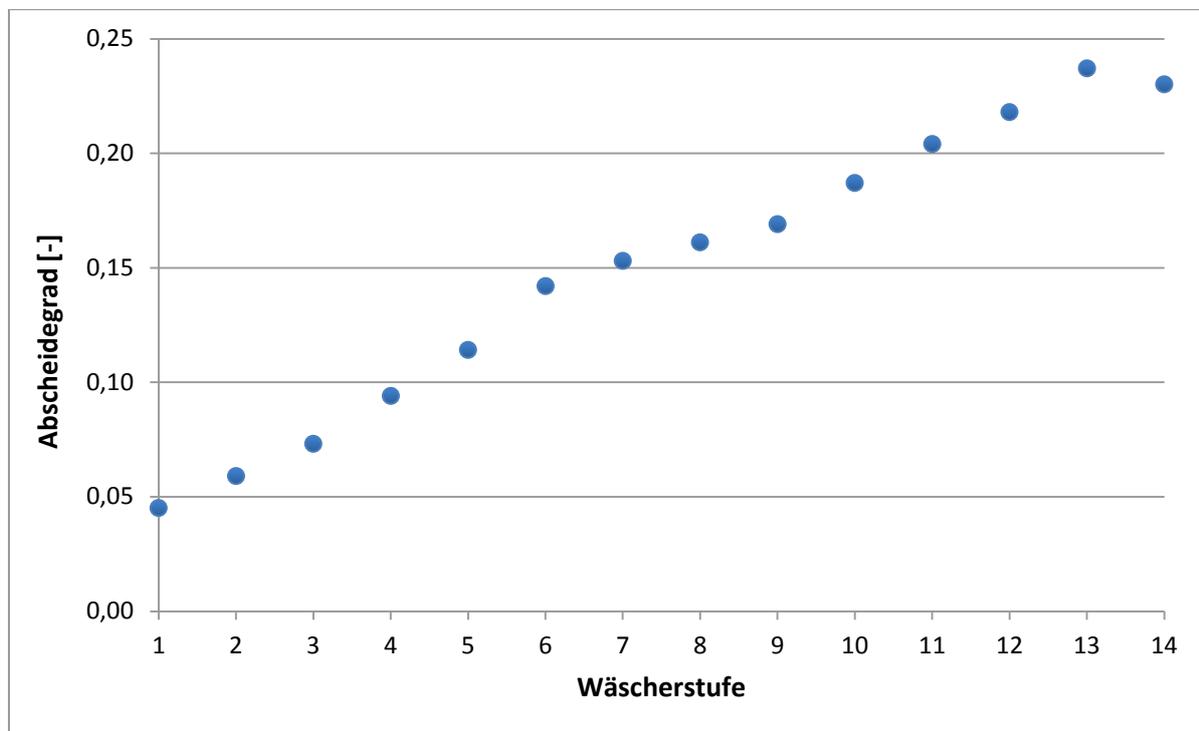


Abbildung 5-9: CO<sub>2</sub> Abscheidegrad Versuch 1

Es ist zu erkennen, dass im unteren Bereich der Kolonne die Abscheidung am niedrigsten ist, und nach oben hin zunimmt. Obwohl im unteren Bereich die CO<sub>2</sub> Konzentration höher ist, ist die vorherrschende Flüssigkeitsbeladung der dominierende Faktor bei der Abscheidung. Dieser Umstand ist auch in Abbildung 5-7 ersichtlich. Vor allem im niedrigen Partialdruckbereich (< 10 % CO<sub>2</sub> Konzentration) ist die Abnahme der Abscheidekinetik bis zu einer Beladung von 0,4 mol-CO<sub>2</sub>/mol<sub>Amine</sub> gering. Bei höheren CO<sub>2</sub> Konzentrationen allerdings nimmt die Abscheideleistung mit der Beladung sehr stark ab. Das heißt, vor allem im unteren Bereich der Kolonne ist der Vorteil der hohen CO<sub>2</sub> Konzentration von dem Nachteil der CO<sub>2</sub> Beladung überlagert.

Trotz der hohen  $\text{CO}_2$  Konzentration im unteren Bereich der Kolonne kann ein hoher Abscheidegrad aufgrund der hohen Flüssigkeitsbelastungen nicht aufrechterhalten werden. Die entsprechenden Daten können Abbildung 5-10 entnommen werden.

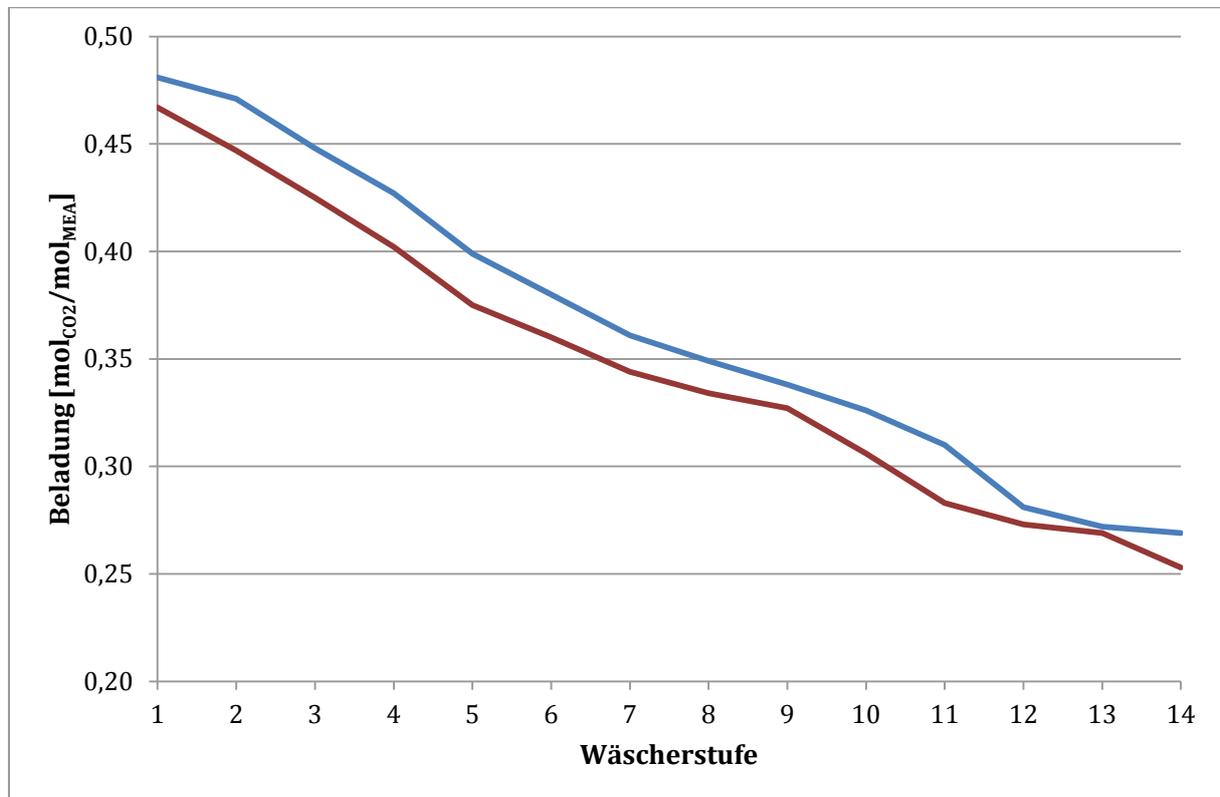


Abbildung 5-10: Beladungsverlauf Versuch 1 (— Eintritt Stufe; — Austritt Stufe)

Die Beladungsdifferenzen in den einzelnen Stufen sind sehr gering, allerdings ist das auch nicht verwunderlich aufgrund der geringen Abscheideleistung. Die  $\text{CO}_2$  Endbeladung von  $0,47 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  entspricht den Erfahrungen, die bei Packungskolonnen gemacht wurden. Die theoretische Gleichgewichtsbeladung von ca.  $0,53 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  (siehe Abbildung 2-1) wird ebenfalls fast erreicht. Um das chemische Gleichgewicht einzustellen, müsste man die Stufenanzahl drastisch erhöhen, was in diesem Fall nicht wünschenswert ist. Die hohe Beladung von  $0,47 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  ist vorteilhaft in Bezug auf den Regenerationsbedarf in der Desorberkolonne. Diese Werte werden bei diesen Versuchen allerdings nicht aufgezeichnet und können daher nicht bewertet werden.

### 5.2.2 Versuch 2: 6 % $\text{CO}_2$

Um den Einsatz eines Sprühwäschers bei einem gasgefeuerten Kraftwerk oder anderen Anwendungen mit niedrigeren  $\text{CO}_2$  Konzentrationen im Rauchgas (z.B.: Raffinerien) wird ein weiterer Versuch mit 6 %  $\text{CO}_2$  Konzentration durchgeführt. Die Vorgehensweise ist die gleiche wie bei Versuch 1 (siehe Kapitel 5.2.1) mit dem Unterschied, dass eine niedrigere  $\text{CO}_2$  Anfangsbeladung

von  $0,21 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  eingestellt wird. Aufgrund der angestrebten 90 % Abscheidung herrscht am Austritt der Kolonne nur mehr eine  $\text{CO}_2$  Konzentration von 0,6 % vor. Wie bereits aus der Beobachtung in Versuch 1 bekannt, ist der  $\text{CO}_2$  Partialdruck der bestimmende Faktor bei dem Abscheidegrad (vor allem bei niedrigen Werten). Da wir es hier von vornherein mit niedrigen Konzentrationen zu tun haben, wird versucht, die Abscheidung mit einer niedrigeren Eintrittsbeladung trotzdem auf ein akzeptables Maß anzuheben. Allerdings soll die  $\text{CO}_2$  Beladung auch nicht zu niedrig gewählt werden, da ansonsten eine realistische Betrachtung aufgrund des sehr hohen Regenerationsenergiebedarfs nicht mehr möglich erscheint. Eine Beladung von  $0,21 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  ist daher ein guter Kompromiss.

Der  $\text{CO}_2$  Konzentrationsverlauf ist in Abbildung 5-11 ersichtlich.

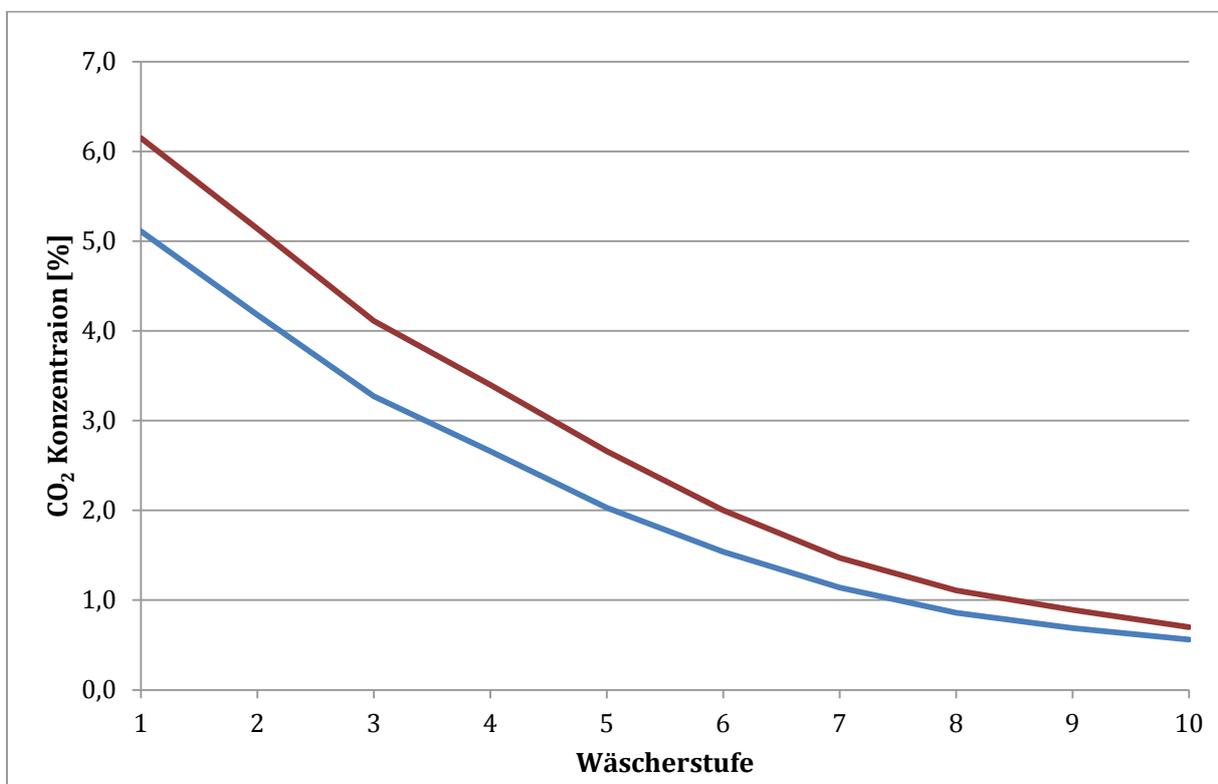


Abbildung 5-11:  $\text{CO}_2$  Konzentration Versuch 2 (— Eintritt Stufe; — Austritt Stufe)

Um eine 90 %ige Abscheidung zu erreichen sind in diesem Versuch 10 Stufen notwendig, was einer Abscheidehöhe von 35 m entspricht. Eine interessante Beobachtung, die sich in obiger Abbildung sehr gut erkennen lässt, ist die kontinuierliche absolute Abnahme der  $\text{CO}_2$  Abscheidung Richtung Kopf des Apparates. Durch die Abflachung der Kurve und der geringeren Konzentrationsdifferenz würde eine Erhöhung des Wäschers um weitere Stufen nur zu einer sehr geringfügigen weiteren Verbesserung der Gesamtabcheidung führen. Hier könnte man nur mit einer geringeren  $\text{CO}_2$  Eintrittsbeladung eine weitere Abscheidung bewerkstelligen. Doch auch dieser Verbesserung sind Grenzen gesetzt, was in Abbildung 5-7 gezeigt wurde. Außerdem wür-

de diese Maßnahme den ganzen Prozess aufgrund der hohen Regenerationsleistungen extrem unwirtschaftlich werden lassen.

In Abbildung 5-12 ist wieder der Abscheidegrad der Wäscherstufen dargestellt.

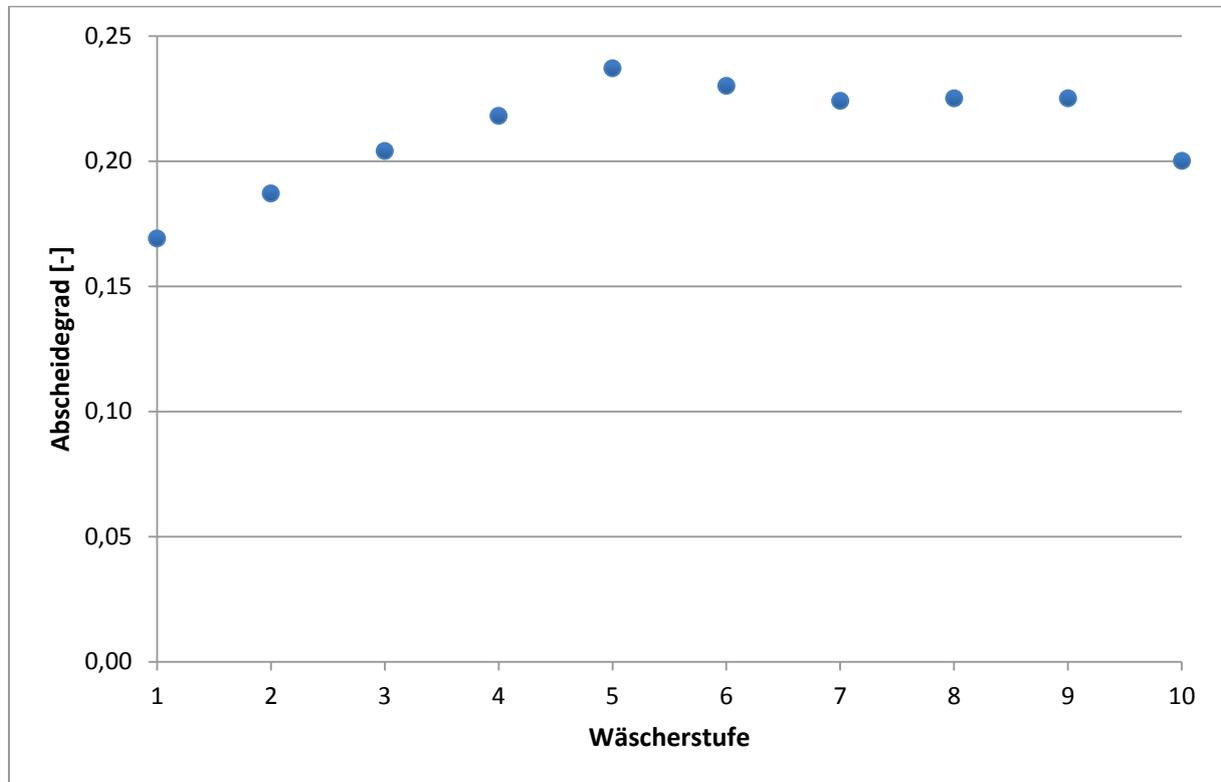


Abbildung 5-12:  $\text{CO}_2$  Abscheidegrad Versuch 2

Im Gegensatz zu Versuch 1 nimmt der Abscheidegrad im Verlauf des Apparates nach unten hin nur geringfügig ab. Dieser Umstand lässt sich dadurch erklären, dass aufgrund der geringen abgeschiedenen  $\text{CO}_2$  Mengen und der niedrigen Beladungseintrittskonzentration auch im unteren Bereich der Kolonne eine Beladung von  $0,34 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  nicht überschritten wird. Dadurch kann eine relativ hohe Abscheidekinetik aufrechterhalten werden, trotz der niedrigen  $\text{CO}_2$  Gas-konzentrationen.

Der Verlauf der Flüssigkeitsbeladung kann Abbildung 5-13 entnommen werden.

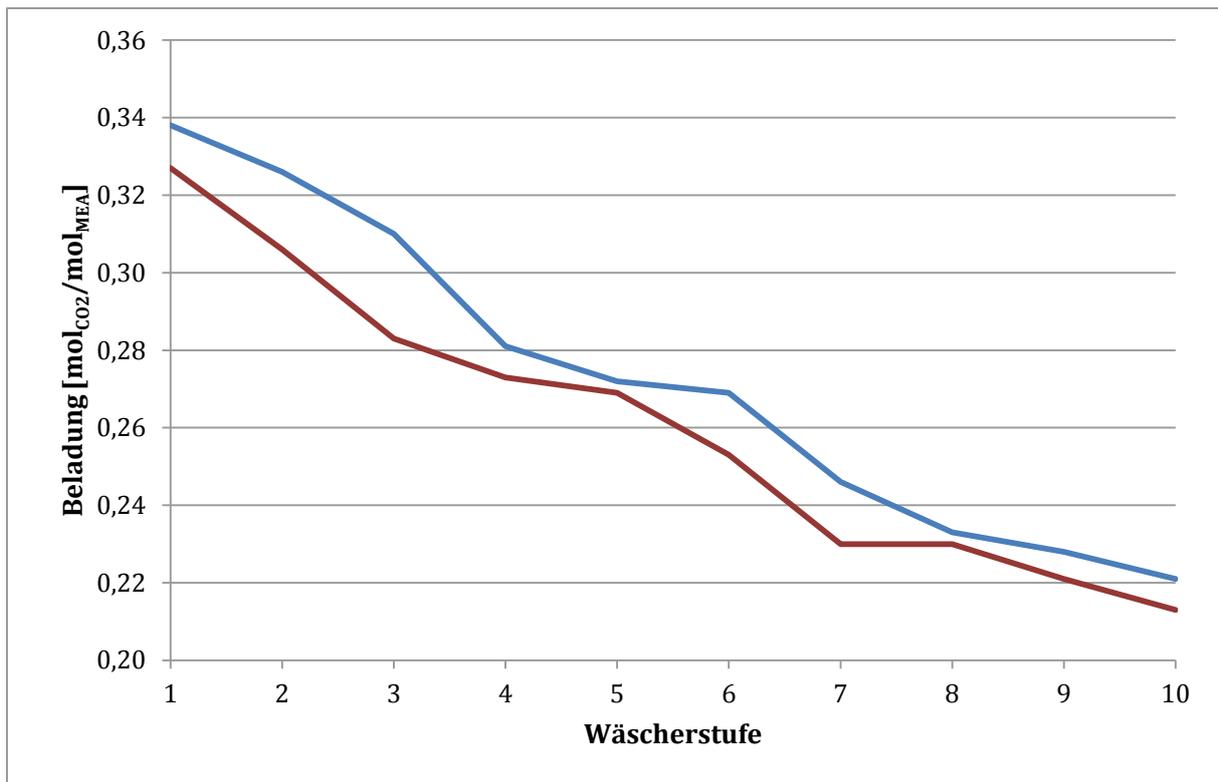


Abbildung 5-13: Beladungsverlauf Versuch 2 (— Eintritt Stufe; — Austritt Stufe)

Wie bereits erwähnt, steigt die maximale Flüssigkeitsbeladung auf  $0,34 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ . Die Gleichgewichtsbeladung bei diesen  $\text{CO}_2$  Partialdrücken würde bei ungefähr  $0,44 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$  liegen, hier gäbe es also noch Potential nach oben. Allerdings würde das auch eine Steigerung der Verweilzeit in der Kolonne und damit eine Erhöhung der Baugröße notwendig machen. Hier könnte nur eine techno-ökonomische Studie den optimalen Betriebszustand feststellen, was aber nicht das Ziel dieser Arbeit darstellt.

### 5.2.3 Zusammenfassung Sprühwäscherversuche

Die erzielten Erkenntnisse zeigen eine gute Eignung der Sprühwäschertechnologie für die CO<sub>2</sub> Abscheidung. Auch wenn durch die notwendigen höheren Flüssigkeitsmengen und den höheren Pumpdruck aufgrund größerer Bauhöhen und Düsenvordruck mit höheren Betriebskosten im Vergleich zu einem Packungswäscher gerechnet werden muss, ist die Errichtung eines Sprühwäschers für große Anlagen sicherlich eine gute Alternative. Die Vorteile sind mannigfaltig: niedrigere Investkosten, schmalere Apparate, bekanntes Design auch für große Anlagen, hohe Flexibilität, niedriger Druckverlust, Verstopfungsunempfindlichkeit und viel einfachere Konstruktion. Allein die Unterkonstruktion eines großen Packungswäschers hat eine Höhe von mehreren Metern. Die Auflage der Rinnenverteiler ist ebenfalls eine konstruktive Herausforderung, da die Höhenabweichung über den gesamten Kolonnenquerschnitt nur sehr geringe Toleranzen erlaubt, was sehr starke Träger notwendig macht.

Zusammenfassend kann festgehalten werden: je größer ein Abscheideapparat wird, desto offensichtlicher treten die Vorzüge eines Sprühwäschers in den Vordergrund. Die konstruktive Grenze liegt hier bei ca. 20 m Packungskolonnendurchmesser, was einer Kohlekraftwerksleistung von in etwa 600 MWe entspricht. Für große Blöcke müssten daher zwei Wäscher gebaut werden, was wieder den Sprühwäscher begünstigen würde, da dieser die Rauchgasmenge in einem Apparat behandeln kann.

### 5.3 *Ergebnisse Packungskolonne*

Im Laufe dieser Dissertation sind etliche Veröffentlichungen über die Versuche an der Packungskolonne entstanden, sowohl bei Konferenzen (z.B.: Koller et al., 2011; Kinger et al., 2013; Rabensteiner et al., 2015) als auch durch Fachbeiträge in Zeitschriften (z.B.: Rabensteiner et al., 2014) oder Journalen (z.B.: Rabensteiner et al., 2014, Rabensteiner et al., 2015, Rabensteiner et al., 2016). Zusätzlich sind mehrere Bachelor-, Master- und Doktorarbeiten durchgeführt worden, wobei eine Vielzahl von unterschiedlichsten Absorptionsmedien (z.B.: verschiedene Aminlösungen, Ionische Flüssigkeiten, Aminosäuresalze) getestet wurde und die Anlage optimiert und dementsprechend umgebaut wurde (z.B.: stärkeres Gebläse, bessere Messtechnik). Die Ergebnisse, welche hier vorgestellt werden, stellen zwar nur einen kleinen Teil der Fülle der Resultate dar, sind aber für die Aufgabenstellung und den Vergleich mit einem Sprühwäscher geeignet. Es werden hier nur MEA Versuchsergebnisse gezeigt, weitere Resultate können den in Kapitel 12 angeführten entsprechenden Veröffentlichungen entnommen werden.

Aufgrund der guten messtechnischen Ausstattung und des flexibel aufgebauten Prozesses kann eine ganze Reihe unterschiedlicher Parameterstudien durchgeführt werden. Auch wenn die Ergebnisse nicht mit der Matlab Modellierung aufgrund der Komplexität der dazu notwendigen Programmierung gezeigt werden kann, werden die Parameterstudien hier dennoch vorgestellt und erläutert. Folgende Punkte werden variiert um deren Einfluss auf den Gesamtprozess zu zeigen:

- L/G Verhältnis
- Desorberdruck
- Abscheiderate
- CO<sub>2</sub>-Gehalt im Rauchgas
- Absorberhöhe
- Temperatur des Gas- und des Flüssigkeitsstroms
- F-Faktor

Das Hauptaugenmerk dieser Variationen liegt zum einen im Verständnis des allgemeinen Verhaltens des Prozesses unter verschiedenen Bedingungen, und andererseits im Beobachten der notwendigen Regenerationsenergie im Reboiler, da diese den Wirkungsgradverlust des Kraftwerks bedingt. Außerdem stellt diese umfassende Untersuchung eine Ausnahme zu der zurzeit zur Verfügung stehenden Messergebnisse dar. Bei großen Versuchsanlagen (z.B.: Niederaußem, Brindisi, Mongstad, Heilbronn) ist es oft schwierig eine große Parameterstudie durchzuführen aufgrund der großen Medienströme und der vergleichsweise unflexiblen Prozesskonfiguration. Hier wird in erster Linie die Eignung des Prozesses und dessen Energiebedarf unter realistischen Bedingungen getestet und in erster Linie das L/G Verhältnis optimiert. Kleine Versuchsanlagen hingegen stehen meistens bei Universitäten (Regina, Kaiserslautern) und sind in ihren

Betriebsfenstern aufgrund geometrischer Gegebenheiten oftmals limitiert. Meist wird für die Abscheideversuche eine eigene Laborpackung verwendet, welche die Anzahl der theoretischen Böden gewährleisten soll, die in einer großtechnischen Kolonne vorhanden wären, oder aufgrund der niedrigen Abscheidehöhe werden lange Verweilzeiten in der Kolonne benötigt um eine adäquate Abscheideleistung zu bewerkstelligen. Diese Konfigurationen haben den Nachteil, dass niedrigere und unrealistische Gasgeschwindigkeiten bzw. F-Faktoren gefahren werden müssen, um den Druckverlust unter Kontrolle zu halten und die Kolonne nicht zu fluten. Dadurch kommt es zu Ergebnissen, die zwar nicht der großtechnischen Wirklichkeit entsprechen, allerdings gut als Ausgangslage für Prozesssimulationen. Ein Beispiel dafür sind die Resultate der Universität Kaiserslautern (z.B.: Mangalapally et al. 2009). Ein weiterer Punkt ist der Einsatz von synthetischem Rauchgas (Tiller), was ebenfalls zu Abweichungen im Verhalten bei realen Anlagen führen kann (z.B.: Einfluss des Rußes).

Der CO<sub>2</sub>SEPPL stellt daher aufgrund seiner Größe und der Versuche mit realem Kraftwerksrauchgas ein ideales Werkzeug dar, um den Prozess betrachten und evaluieren zu können. Nachfolgend werden nun die Ergebnisse des CO<sub>2</sub>SEPPL präsentiert.

### **5.3.1 Variation L/G Verhältnis**

Die Variation des L/G Verhältnisses ist eine der häufigsten Sensitivitätsanalysen bei Absorptionsanlagen. Immerhin ist dieser Parameter einer der wichtigsten Faktoren in Bezug auf den Energieverbrauch der Anlage. Ein niedriger Flüssigkeitsstrom hat geringere Pumpleistungen, einen niedrigeren Druckverlust und meistens weniger Kühlleistung zur Folge. Allerdings gibt es aufgrund der chemischen Eigenschaften der Absorptionslösung ein Optimum, was den Energiebedarf des Reboilers betrifft (siehe Abbildung 5-14).

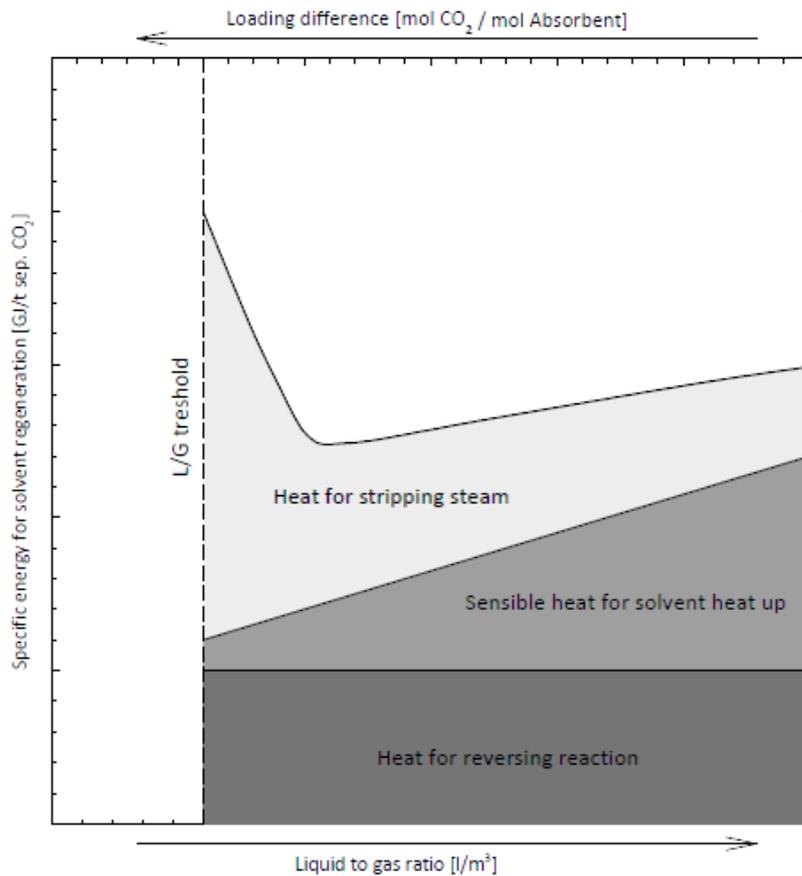


Abbildung 5-14: Abhängigkeit L/G Verhältnis zu Reboilerenergiebedarf (Quelle: Posch, 2012)

Da die Regenerationsenergie den größten Anteil am Gesamtenergiebedarf des Prozesses hat, wird über das L/G Verhältnis das Minimum ermittelt. Folgende Parameter werden bei dieser Sensitivitätsanalyse verwendet (die CO<sub>2</sub> Konzentration variiert aufgrund der Fahrweise des Kraftwerks):

Tabelle 5-10: Parameter Variation L/G Verhältnis

Gasvolumenstrom [Bm <sup>3</sup> /h]	90; 100
CO <sub>2</sub> Konzentration [vol%]	11,5 – 12,2
CO <sub>2</sub> Abscheidung [%]	90
Eintrittstemperatur Gas [°C]	40
Eintrittstemperatur Flüssigkeit [°C]	40
Desorberdruck [bar]	2
Absorberhöhe [m]	12

Bei diesen Versuchen wird das L/G Verhältnis für zwei unterschiedliche F-Faktoren untersucht, um diesen Einfluss zu erfassen. In Abbildung 5-15 ist der Verlauf des Energiebedarfs dargestellt.

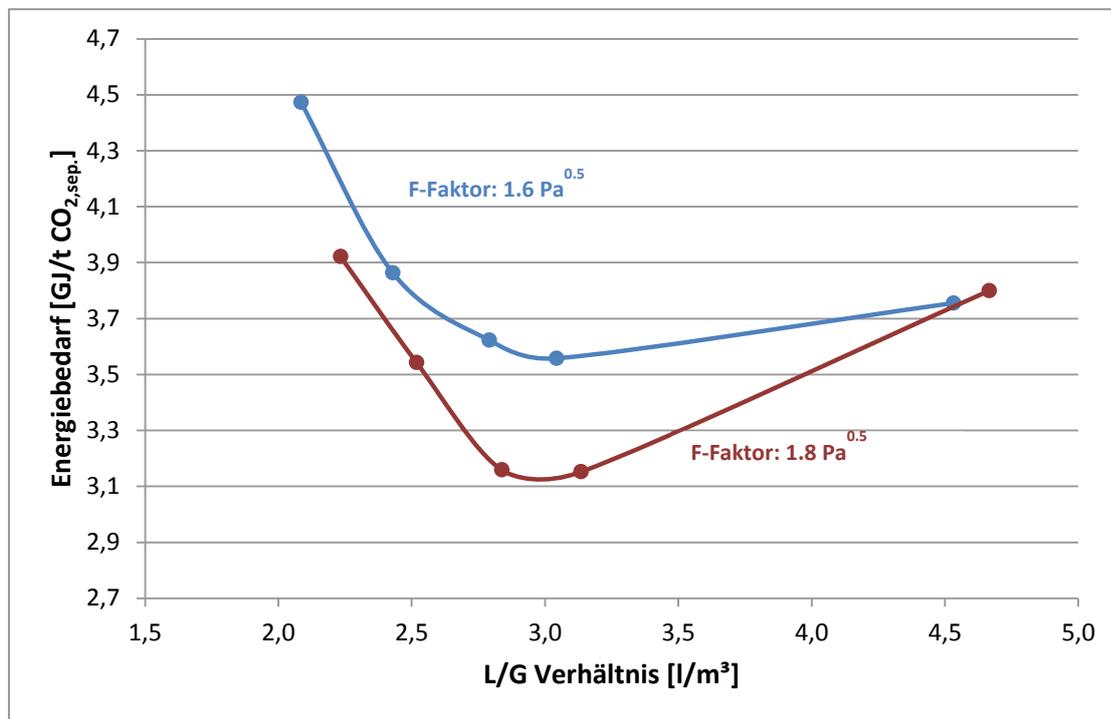


Abbildung 5-15: Variation L/G Verhältnis (Energiebedarf)

Wie in obiger Abbildung zu erkennen ist, gibt es bei einem L/G Verhältnis von ungefähr 3 l/m<sup>3</sup> ein Minimum in Bezug auf den Regenerationsenergiebedarf, und zwar annähernd unabhängig vom F-Faktor. Auch gut ersichtlich ist die deutliche Verbesserung bei schnelleren Gasgeschwindigkeiten. Aufgrund einer ausreichend dimensionierten Kolonne in Bezug auf die Abscheidehöhe ist die Verweilzeit nicht der limitierende Faktor, und der bessere Stoffaustausch durch eine Annäherung an den Staupunkt der Kolonne scheint der ausschlaggebende Faktor für die bessere Abscheidung zu sein. Der Einfluss der Gasgeschwindigkeit wird allerdings in Kapitel 5.3.7 genauer behandelt.

Ersichtlich ist auch der Einfluss des L/G Verhältnisses auf das Temperaturprofil der Absorberkolonne, wie in Abbildung 5-16 gezeigt wird.

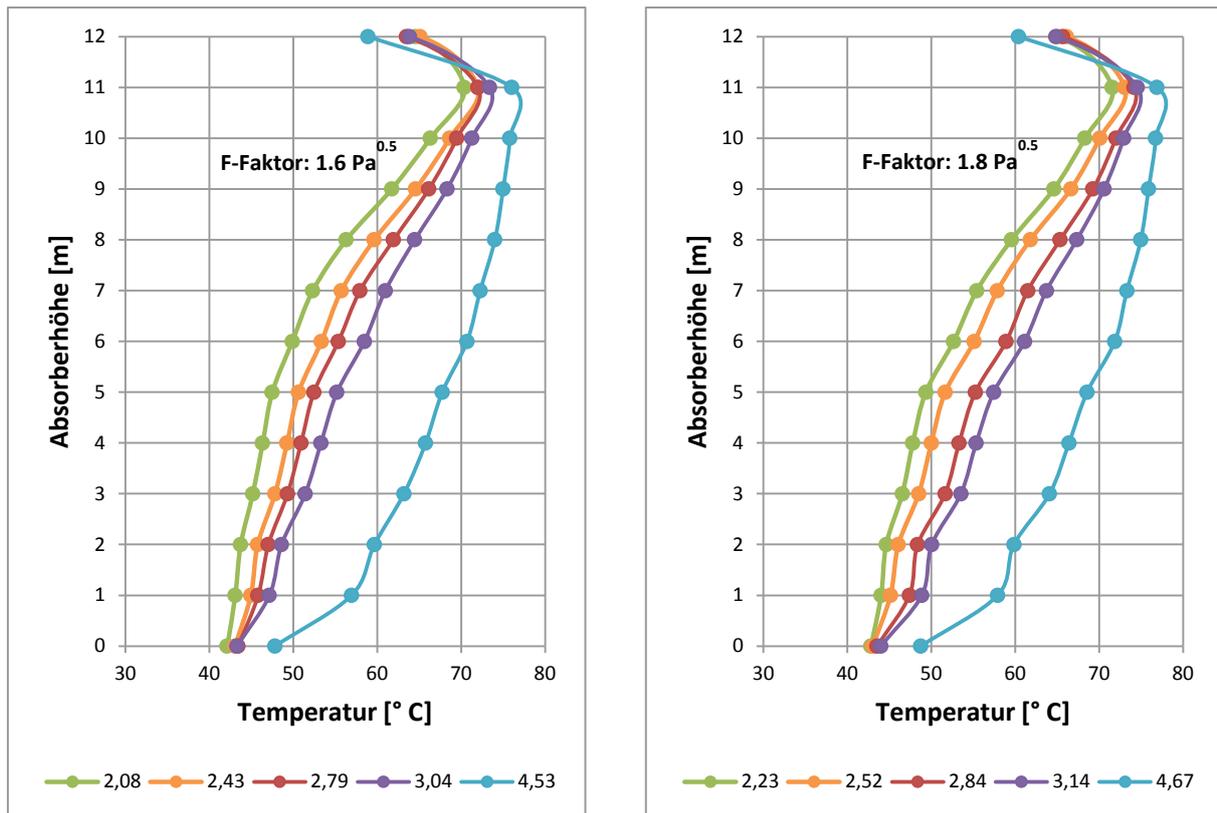


Abbildung 5-16: Variation L/G Verhältnis (Absorber Temperaturprofil)

Das Temperaturprofil gibt einen schnellen und guten Aufschluss über die Performance der Abscheideeinheit, vor allem, wenn ein L/G Verhältnis gewählt wird, welches deutlich zu hoch ist. Vor allem im mittleren bis unteren Bereich der Kolonne unterscheiden sich die Temperaturen deutlich voneinander. Das ist darauf zurückzuführen, dass bei hohen L/G Verhältnissen an der Position des maximalen Freiwerdens von Wärme aufgrund der Reaktionsenthalpie (bei 11 m = Maximaltemperatur in der Kolonne) auch mehr Flüssigkeit vorhanden ist. Diese Flüssigkeit kann aufgrund ihrer hohen Wärmekapazität mehr Wärme nach unten „mitnehmen“. Das Rauchgas mit vergleichsweise kleiner Wärmekapazität kann weniger Energie abtransportieren, wodurch sich das Temperaturprofil im unteren Bereich der Kolonne zu höheren Temperaturen verschiebt. Auch die Form des Profils (nach rechts gewölbt) zeugt von einem zu hohen L/G Verhältnis. Ab dem optimalen Verhältnis wölbt sich die Kurve nach links.

Der Unterschied der F-Faktoren spielt hierbei wiederum eine untergeordnete Rolle, wie aus dem Vergleich der beiden Kurvenscharen ersichtlich ist.

### 5.3.2 Variation Desorberdruck

Die Variation des Desorberdrucks ist nur bis zu einem gewissen Grad möglich, da bei der Verwendung von Monoethanolamin die thermische Degradation ab einer Temperatur von knapp über 120 °C (Davis, 2009) stark ansteigt, was einen Verlust der Abscheidekapazität und dementsprechend eine Erhöhung der Betriebskosten nach sich zieht. Vor allem muss man bei den vor-

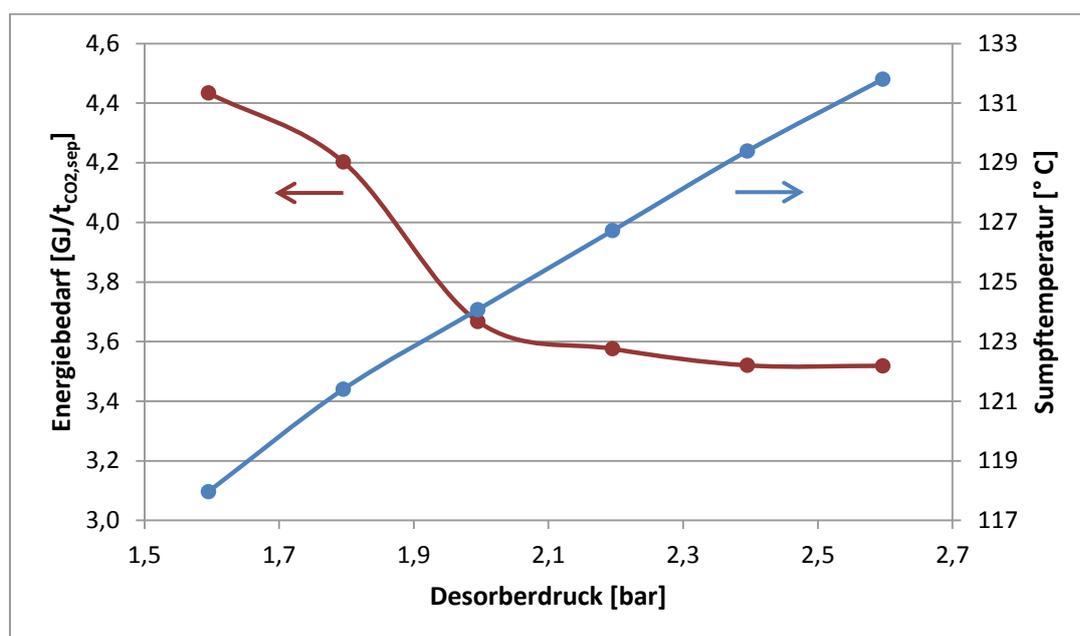
herrschenden Temperaturen nicht nur die Flüssig- oder Gastemperatur betrachten, sondern ebenso ausschlaggebend ist die Oberflächentemperatur der Heizflächen. Da bei der Pilotanlage ein elektrischer Heizstab für die Aufbringung der Regenerationsenergie verwendet wurde, war es recht einfach, die Oberflächentemperatur mittels eines Temperaturwächters zu begrenzen. Bei realen CO<sub>2</sub> Abscheideanlagen wird die notwendige Energie normalerweise mit Dampf aus der Niederdruckschiene des Kraftwerks bereitgestellt. Hier kann es bei schlechter Auslegung durchaus vorkommen, dass höhere Oberflächentemperaturen vorherrschen. Darauf sollte unter Anderem besonderes Augenmerk gelegt werden.

Folgende Parameter werden bei diesem Versuch eingestellt:

*Tabelle 5-11: Parameter Variation Desorberdruck*

Gasvolumenstrom [Bm <sup>3</sup> /h]	90
CO <sub>2</sub> Konzentration [vol%]	11,5 - 12,2
CO <sub>2</sub> Abscheidung [%]	90
Eintrittstemperatur Gas [°C]	40
Eintrittstemperatur Flüssigkeit [°C]	40
Desorberdruck [bar]	1,6 - 2,6
Absorberhöhe [m]	12
L/G Verhältnis [l/m <sup>3</sup> ]	2,8

Abbildung 5-17 zeigt den Verlauf des Energiebedarfs und der gemessenen Sumpftemperatur in Abhängigkeit des vorherrschenden Desorberdrucks.



*Abbildung 5-17: Variation Desorberdruck*

Wie aus obiger Abbildung ersichtlich ist, gibt es einen Druck, ab welchem ein weiteres Absinken des Energiebedarfs nur mehr geringfügig möglich ist. Ab ca. 2 bar bleibt der notwendige Energiebedarf annähernd konstant, die Temperatur der Flüssigkeit allerdings nimmt linear zu. Ab einem Druck von ungefähr 2,4 bar wird die kritische Marke von 130 °C erreicht, ab welcher, wie bereits erwähnt, die thermische Degradation stark zunimmt. Ein Betreiben der Kolonne bei ca. 2 bar scheint daher die beste Option zu sein.

Ein höherer Desorberdruck hat allerdings den Vorteil, dass nachfolgende Aggregate (Kompressor) weniger Leistung benötigen. Daher wird bei Auslegungen trotz der geringen Performancesteigerung im Desorptionsprozess dennoch ein möglichst hoher Druck angestrebt. Die gesamte Energieersparnis aufgrund geringerer Kompressorleistungen ist durchaus erheblich. Hier liegen unter anderem auch zusätzliche Vorteile anderer Absorptionsmedien ( $K_2CO_3$ , Piperazin, Ionische Flüssigkeiten), welche eine weitaus geringere Tendenz zu thermischer Degradation bei den vorherrschenden Temperaturen zeigen.

### 5.3.3 Variation Abscheiderate

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Abscheiderate auf den Energiebedarf gezeigt. Eine  $CO_2$  Abscheidung unter 80 % ist großtechnisch nicht realistisch, da hier der finanzielle Aspekt ausschlaggebend ist, d.h. sowohl die Abscheideanlage als auch die notwendige Infrastruktur ( $CO_2$  Pipelines, Dampfversorgung ...) müssen so kostensparend wie möglich verwendet werden. Es zahlt sich daher nicht aus, fast die gleichen Investkosten für eine Anlage zur Abscheidung von beispielsweise 60 % zu haben, wenn eine Abscheidung von über 80 % ebenfalls möglich ist. Des Weiteren ist auch die Einsparung durch den Erlös oder die Reduktion des Erwerbs von  $CO_2$  Zertifikaten bei einer höheren Abscheiderate vorteilhaft. Aus diesem Grund wird hier nur die Abscheidung von 80 und 90 % miteinander verglichen, und zwar mit der Methode der L/G Variation.

Tabelle 5-12 gibt einen Überblick über die bei dieser Variation eingestellten Prozessparameter.

*Tabelle 5-12: Parameter Variation Abscheiderate*

Gasvolumenstrom [ $Bm^3/h$ ]	90
$CO_2$ Konzentration [vol%]	11,5 – 12,2
$CO_2$ Abscheidung [%]	80; 90
Eintrittstemperatur Gas [°C]	40
Eintrittstemperatur Flüssigkeit [°C]	40
Desorberdruck [bar]	2,0
Absorberhöhe [m]	12
L/G Verhältnis [ $l/m^3$ ]	variabel

In der folgenden Abbildung ist der Verlauf der beiden L/G Kurven bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub> Abscheideraten zu sehen.

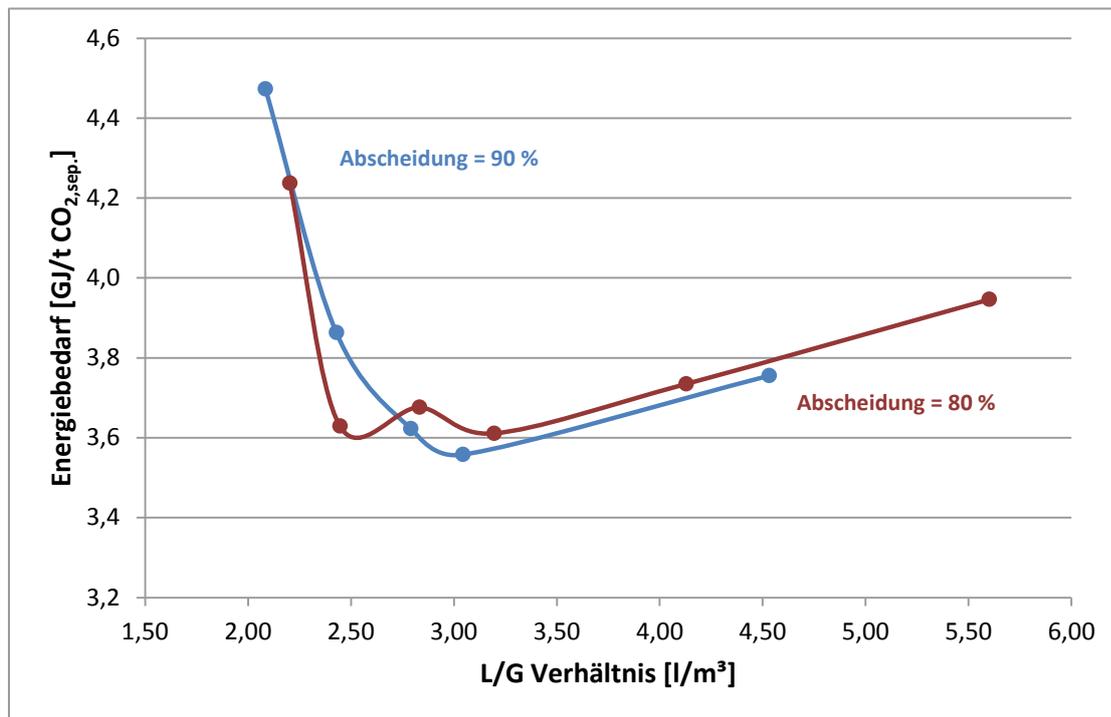


Abbildung 5-18: Variation Abscheiderate

Wie in Abbildung 5-18 zu erkennen ist, ergibt sich bei den zwei untersuchten Abscheideraten kein nennenswerter Unterschied im Energiebedarf. Ebenso gleicht sich der Verlauf der Kurven. Da hier keine signifikanten Abweichungen oder Verbesserungen auftreten, werden die Versuche weiterhin mit 90 %iger Abscheidung durchgeführt.

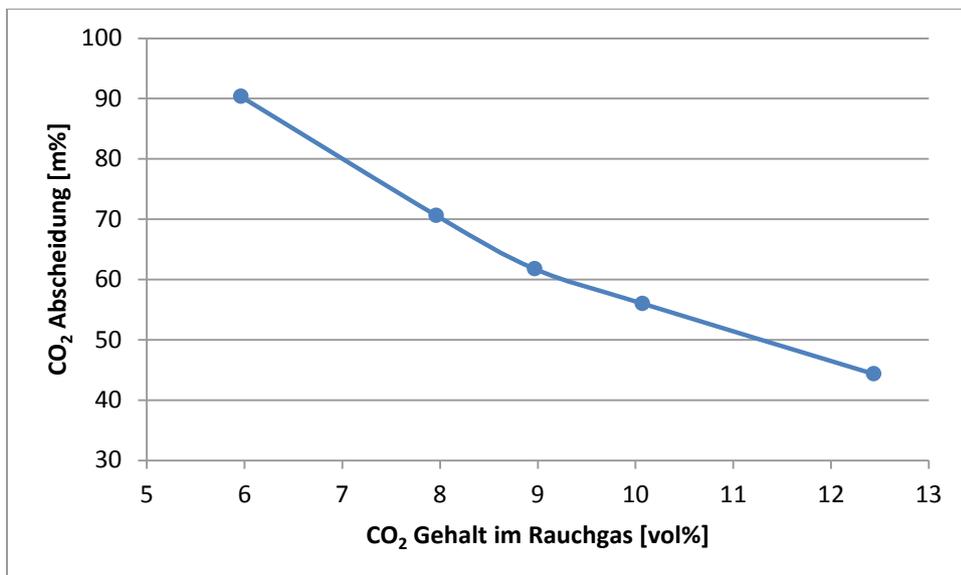
### 5.3.4 Variation CO<sub>2</sub> Gehalt im Rauchgas

Ein weiterer interessanter Aspekt ist das Verhalten der Abscheidung bei unterschiedlichen CO<sub>2</sub> Konzentrationen im Rauchgas. Das Kraftwerk Dürnröhr wird zwar mit Steinkohle befeuert, allerdings wird während des Hochfahrens des Kessels Erdgas als Brennstoff verwendet, welcher kontinuierlich durch Steinkohle ersetzt wird. So kann der Kessel schnell und unkompliziert auf Temperatur gebracht werden. Diese Anfahrprozedur kann bei der Betrachtung des Verhaltens der CO<sub>2</sub> Abscheideanlage genutzt werden. Da die Einstellung des 90 % Abscheidepunktes allerdings eine gewisse Zyklenhäufigkeit mit entsprechenden Umlaufzeiten beansprucht, ist keine Energiebetrachtung in dieser kurzen Kesselanfahrprozedur möglich. Betrachtet werden kann nur die Abnahme der Abscheideleistung in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub> Konzentration bei ansonsten gleichbleibenden Parametern, welche in Tabelle 5-13 beschrieben sind.

*Tabelle 5-13: Parameter Variation CO<sub>2</sub> Gehalt*

Gasvolumenstrom [Bm <sup>3</sup> /h]	90
CO <sub>2</sub> Konzentration [vol%]	6,0 – 12,4
CO <sub>2</sub> Abscheidung [%]	variabel
Eintrittstemperatur Gas [°C]	40
Eintrittstemperatur Flüssigkeit [°C]	40
Desorberdruck [bar]	2,0
Absorberhöhe [m]	12
L/G Verhältnis [l/m <sup>3</sup> ]	2,8

In Abbildung 5-19 ist die Änderung der Abscheideleistung in Abhängig der CO<sub>2</sub> Konzentration dargestellt.



*Abbildung 5-19: Variation CO<sub>2</sub> Gehalt*

Wie zu erwarten sinkt die CO<sub>2</sub> Abscheidung bei Erhöhung des CO<sub>2</sub> Gehalts. Da nur bei reinem Erdgasbetrieb (6 % CO<sub>2</sub>) konstant eine 90 %ige Abscheidung eingestellt wurde, ist die Betrachtung des Verlaufs des Energiebedarfs nicht möglich. Allerdings ist ein Vergleich zwischen Gas- und Kohlebetrieb möglich (siehe Abbildung 5-20).

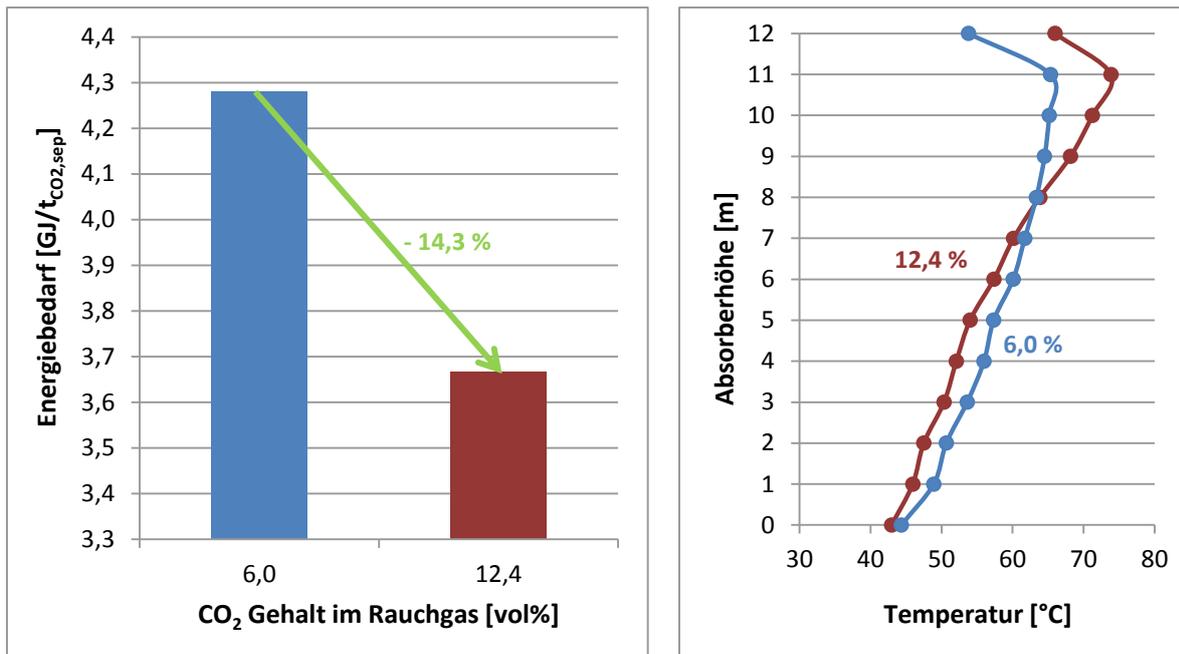


Abbildung 5-20: Vergleich Gas- und Kohlebetrieb

Es ist gut ersichtlich, dass der Energiebedarf mit steigendem CO<sub>2</sub> Gehalt abnimmt. Das ist dem Umstand geschuldet, dass ein viel geringerer Beladungsunterschied beim Gasbetrieb benötigt wird, um eine 90 %ige Abscheidung zu gewährleisten ( $\Delta\alpha = 0,18$  (6 % CO<sub>2</sub>) bzw. 0,33 (12,4 % CO<sub>2</sub>) mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>). Durch die schlechte Ausnutzung der Aufnahmekapazität wird unnötig viel Medium im Kreis geführt, erwärmt und gekühlt, was den spezifischen Energiebedarf erhöht (vgl. Abbildung 5-14).

Auch beim direkten Vergleich der Temperaturprofile erkennt man, dass der Abscheideprozess im Gasbetrieb nicht optimal eingestellt ist. Die niedrige Maximaltemperatur am Kopf der Kolonne zeigt, dass die Reaktionsenthalpie der CO<sub>2</sub> Aufnahme nicht ausreicht, die vorhandene Waschmediumsmenge auf eine höhere Temperatur zu bringen. Im Gasbetrieb sollte man also ein niedrigeres L/G Verhältnis einstellen, wobei man dabei aber natürlich auf die unteren Betriebsgrenzen einer Packungskolonne achten muss.

### 5.3.5 Variation Absorberhöhe

Eine weitere interessante Sensitivitätsanalyse betrifft die Variation der Absorberhöhe. Eine Optimierung dieses Parameters hat direkten Einfluss auf die Investitionskosten einer CCS Anlage, da die verwendeten Packungen (oder Füllkörper) nebst ihren notwendigen statischen Notwendigkeiten einen großen Kostentreiber der Anlage ausmachen. Aber auch in Bezug auf den Betrieb wirkt sich eine niedrigere Absorptionshöhe positiv auf die Kosten aus. Zum einen werden durch eine niedrigere Kolonnenhöhe auch die notwendigen Pumphöhen reduziert, was die Pumpleistung vermindert, zum anderen wird der Druckverlust auf Rauchgasseite minimiert, wodurch die Leistung eines Saugzuggebläses reduziert wird. Alles in allem ist abzuwägen, wo sich das ökonomische Optimum befindet, da bei einer geringeren Absorptionshöhe auch die

Verweilzeit der Medien abnimmt. Um dennoch die gewünschte Abscheideleistung zu erzielen muss daher die Reaktionskinetik erhöht werden. Das lässt sich durch eine Verringerung der Eintrittsbeladung der Absorptionsflüssigkeit bewerkstelligen, was allerdings wieder einen erhöhten Energieeinsatz des Reboilers nach sich zieht. Die Prozessparameter dieser Sensitivitätsanalyse sind Tabelle 5-14 zu entnehmen.

*Tabelle 5-14: Parameter Variation Absorberhöhe*

Gasvolumenstrom [Bm <sup>3</sup> /h]	90
CO <sub>2</sub> Konzentration [vol%]	11,5 – 12,2
CO <sub>2</sub> Abscheidung [%]	90
Eintrittstemperatur Gas [°C]	40
Eintrittstemperatur Flüssigkeit [°C]	40
Desorberdruck [bar]	2,0
Absorberhöhe [m]	6/9/12
L/G Verhältnis [l/m <sup>3</sup> ]	2,8

Bei der Versuchsanlage besteht die Möglichkeit, eine Packungshöhe von 3, 6, 9 oder 12 m zu realisieren. Bei einer 30 %igen Monoethanolamin-Lösung ist es nicht möglich, mit nur 3 Meter Packungshöhe eine Abscheidung von 90 % zu erreichen. Dazu müsste die Eintrittsbeladung extrem gering sein (um die Abscheidekinetik zu gewährleisten). Der Zusammenhang zwischen Reaktionskinetik und CO<sub>2</sub> Beladung ist in Abbildung 5-7 ersichtlich (auch für einen Packungswäscher ergibt sich ein ähnlicher Trend).

Um diese niedrige Beladung zu erreichen, wäre viel Strippdampf im Desorber notwendig, was zu einem erhöhten Druckverlust in der Desorberkolonne führen würde. Aufgrund dessen wären die Druckverhältnisse in der Kolonne nicht mehr innerhalb der ausgelegten Parameter, was zu Problemen bei der Kondensatrückführung führen würde. Normalerweise rinnt das Kondensat nach dem Desorber kontinuierlich über einen Siphon in die Kolonne zurück. Wenn der Gegen- druck allerdings einen kritischen Wert erreicht, wird diese Rückführung instabil und diskontinu- ierlich, was einerseits zu unkontrollierbaren Beladungen führen würde, und andererseits auf- grund der fehlenden Siphonwirkung MEA- und Wasserverluste bedingen würde. Außerdem würde durch den höheren Druck in der Kolonne auch die Verdampfungstemperatur im Kolon- ensumpf steigen, was eine zusätzliche höhere Degradationsrate nach sich ziehen würde. Aus diesen Gründen wird von einer Betrachtung bei 3 m Packungshöhe abgesehen.

In Abbildung 5-21 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe dargestellt.

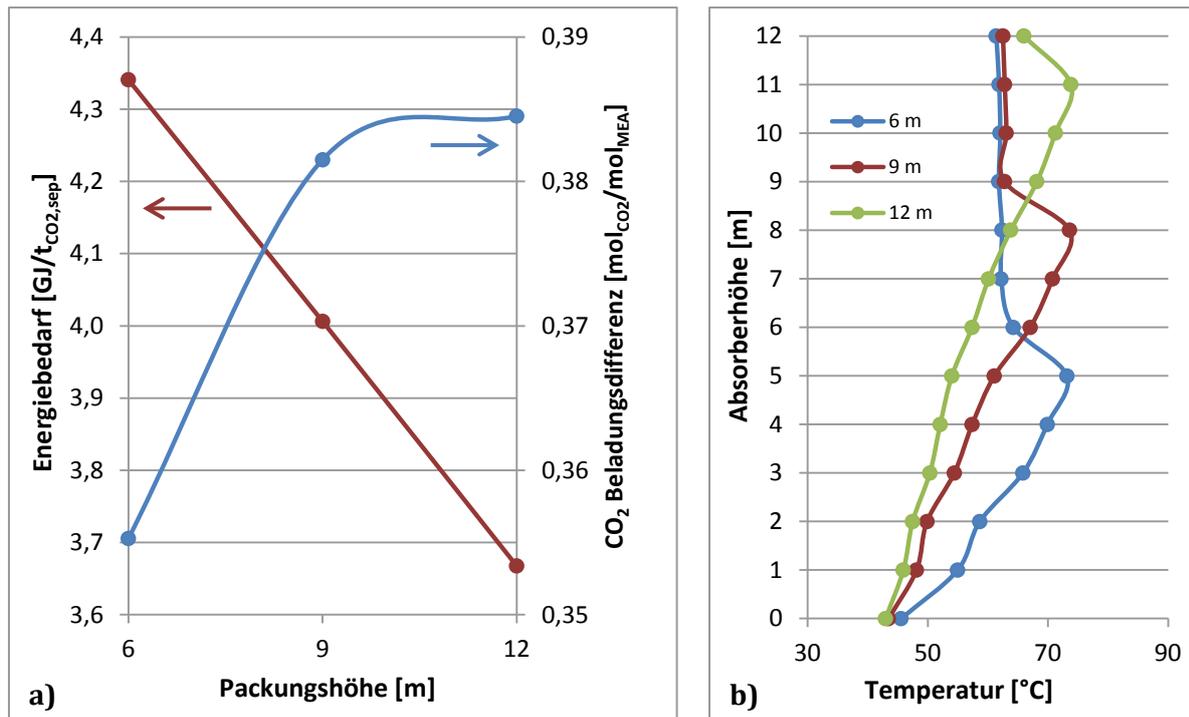


Abbildung 5-21: Variation Packungshöhe (a) Energiebedarf; b) Temperaturprofil)

Wie gut erkennbar ist, nimmt der spezifische Energiebedarf mit zunehmender Packungshöhe ab. Wie bereits erwähnt ist hier der Einfluss der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend, und mit ihm die notwendige CO<sub>2</sub> Beladung der Flüssigkeit am Eintritt. Ebenso ist die CO<sub>2</sub> Beladungsdifferenz zwischen der Lean- und der Rich-Flüssigkeit aufgetragen. Dieser Wert nähert sich einem Plateau bei 12 m, was darauf schließen lässt, dass eine höhere Packung keinen großen Einfluss auf den Prozess hat, trotz des annähernd linear verlaufenden Energiebedarfs. Leider konnte diese Behauptung aufgrund der Anlagengröße nicht getestet werden, die Erfahrung mit anderen Flüssigkeiten, welche eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als MEA aufweisen (z.B.: Piperazin), zeigen aber, dass bei einer gleichbleibenden Beladungsdifferenz keine weitere Abnahme des Energieverbrauchs erwartet werden kann.

Interessant ist auch die Betrachtung des Temperaturprofils, welches bei allen Abscheidehöhen die gleichen Maximaltemperaturen aufweisen. Dies ist auch zu erwarten, da immer eine 90 %ige Abscheidung eingestellt wird, und die Flüssigkeitsmenge ebenfalls konstant geblieben ist.

### 5.3.6 Variation Eintrittstemperaturen

In diesem Kapitel werden die Absorbereintrittstemperaturen auf der Gas- als auch der Flüssigseite variiert. Prozessbedingt gibt es hier allerdings Limitierungen. Auf der Gasseite ist die Untergrenze mit 30 °C vorgegeben, da die Kühlleistung aufgrund der Auslegung des Wärmeübertragers und der zur Verfügung stehenden Kühlwassertemperatur begrenzt ist. Höher als 50 °C ist auch nicht möglich, da das Rauchgas mit annähernd dieser Temperatur der CO<sub>2</sub> Abscheideanlage zugeführt wird.

Flüssigseitig ist die Minimaltemperatur mit 25 °C die Maximaltemperatur mit 50 °C limitiert. Durch die nicht regelbare Wärmeübertragung des Hauptwärmeüberträgers können keine höheren Temperaturen erreicht werden. Die genauen Prozessparameter sind in Tabelle 5-15 zusammengefasst.

Tabelle 5-15: Parameter Variation Eintrittstemperaturen

Gasvolumenstrom [Bm <sup>3</sup> /h]	90
CO <sub>2</sub> Konzentration [vol%]	11,5 - 12,2
CO <sub>2</sub> Abscheidung [%]	90
Eintrittstemperatur Gas [°C]	30; 40; 50
Eintrittstemperatur Flüssigkeit [°C]	25; 30; 40; 50
Desorberdruck [bar]	2,0
Absorberhöhe [m]	12
L/G Verhältnis [l/m <sup>3</sup> ]	2,8

Die Temperatur des nicht variierten Mediums beträgt 40 °C. Das bedeutet, dass bei einer flüssigseitigen Temperaturvariation die Eintrittstemperatur des Gases bei 40 °C eingestellt wird, und umgekehrt.

In Abbildung 5-22 sind die Temperaturprofile im Absorber beider Varianten dargestellt.

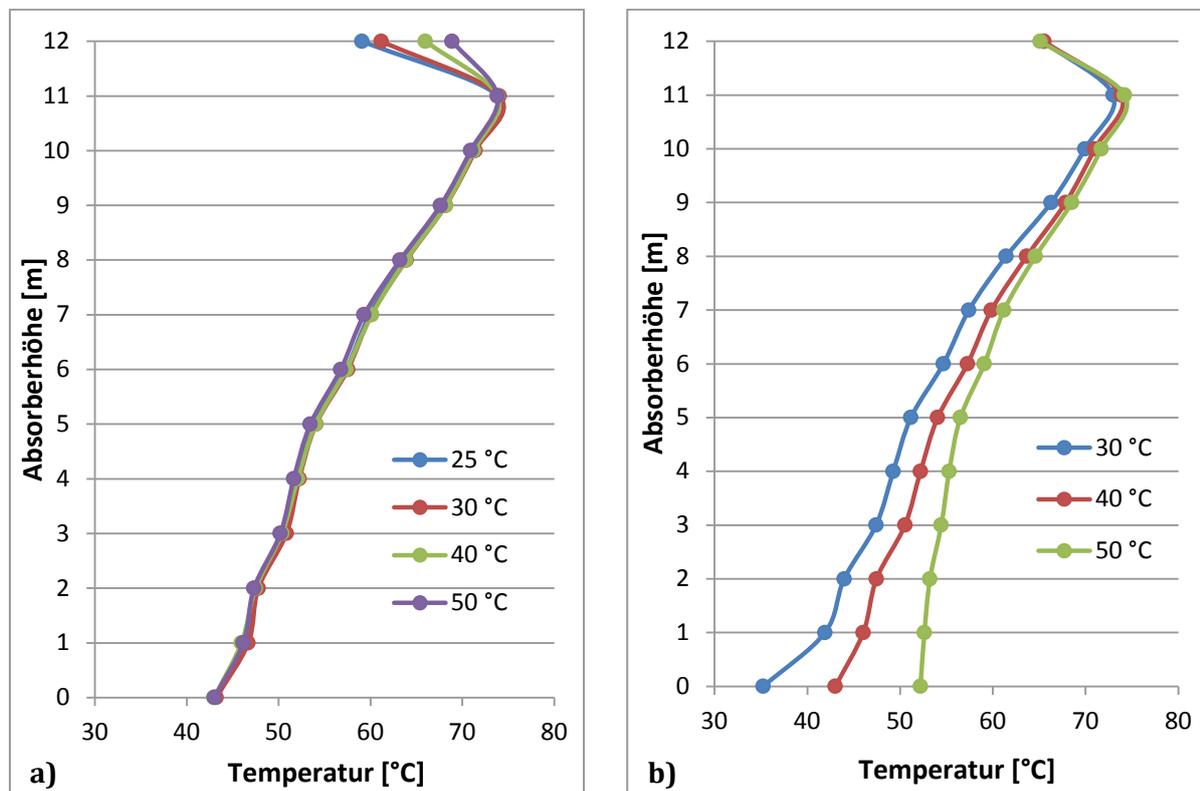


Abbildung 5-22: Variation Eintrittstemperaturen (Temperaturprofil a) flüssigseitig; b) gasseitig)

Wie gezeigt wird, unterscheiden sich die Temperaturprofile voneinander. Beim Betrachten des Profils bei der flüssigseitigen Variation sind Unterschiede nur am Kopf der Kolonne zu erkennen. Die Variation der Gaseintrittstemperatur hingegen zeigt beinahe über die gesamte Absorberhöhe einen Einfluss auf das Temperaturprofil.

In Bezug auf den Energiebedarf kann durch den identischen Verlauf des Profils für den Fall der flüssigseitigen Variation davon ausgegangen werden, dass sich keine Änderung in der Reboilerleistung einstellt. Das wird auch in den Versuchen bestätigt. Die Ergebnisse für die gaseitige Sensitivitätsanalyse allerdings können in Abbildung 5-23 betrachtet werden.

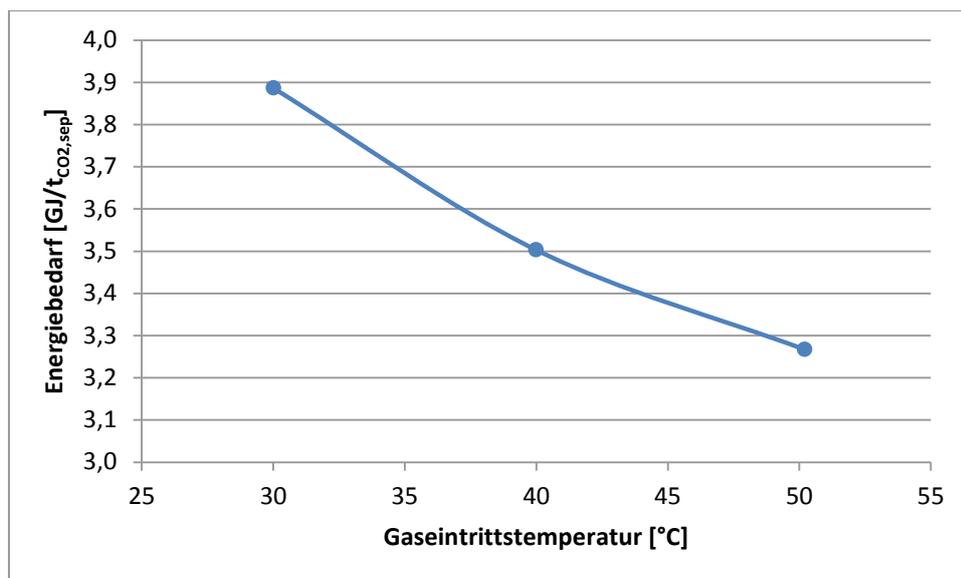


Abbildung 5-23: Variation Eintrittstemperatur gaseitig

Normalerweise würde man annehmen, dass bei höheren Temperaturen der spezifische Energiebedarf aufgrund geringerer Maximalbelastungen der Absorptionsflüssigkeit steigen würde, das Gegenteil ist hier aber der Fall. Ein Grund dafür könnte sein, dass durch die geringere Viskosität der Flüssigkeit bei höheren Temperaturen, der Stoffübergang begünstigt wird. Wie bereits in Kapitel 5.3.5 erkennbar wurde, ist bei einer Absorptionshöhe von 12 m für 30 % MEA noch Potential für eine Verbesserung des Energiebedarfs bei noch höheren Kolonnen möglich. Das weist darauf hin, dass sich die Erhöhung der Kinetik und des Stoffübergangs positiv auf die Reboilerleistung auswirkt, was durch eine höhere Absorptionstemperatur gegeben ist. Die geringere Gleichgewichtsbeladung, welche aufgrund der höheren Temperatur vorherrscht, ist in diesem Temperaturbereich offensichtlich nachrangig.

Ein weiterer interessanter Nebeneffekt ist die Abnahme des Druckverlustes in der Kolonne, welche in Abbildung 5-24 dargestellt ist.

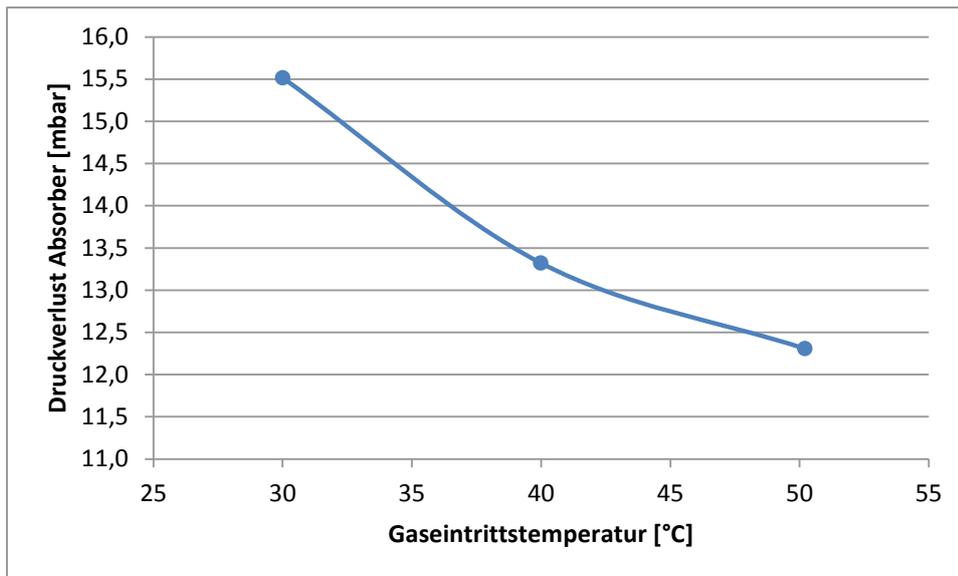


Abbildung 5-24: Variation Eintrittstemperatur gaseitig (Druckverlust Absorber)

Der Unterschied zwischen 30 und 50 °C beträgt, bezogen auf den Druckverlust pro Meter Packungshöhe ca. 22 % (1,3 mbar/m → 1,0 mbar/m).

Die bisherigen Erkenntnisse würden den Schluss zulassen, die Gastemperatur möglichst hoch zu wählen, da sowohl die Reboilerleistung als auch Nebeneffekte wie der Druckverlust der Absorberkolonne sich zum Positiven verändern. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass die Versuche bei 90 m<sup>3</sup>/h im Betriebszustand durchgeführt werden, was zur Folge hat, dass die tatsächlichen Rauchgasmengen, welche behandelt werden in Bezug auf deren Normzustand bei höheren Temperaturen weniger werden (z.B.: 90 Bm<sup>3</sup>/h ergeben 83 Nm<sup>3</sup>/h bei 30 °C und 77,5 Nm<sup>3</sup>/h bei 50 °C). Das hat zur Folge, dass entweder die Gasgeschwindigkeit erhöht werden müsste, oder ein Absorber mit größerem Durchmesser benötigt werden würde, um die gleiche Gasmenge (im Normzustand) zu dekarbonisieren. Die Wahl von 40 °C als „Standardeintrittstemperatur“ stellt vor diesem Hintergrund einen guten Kompromiss dar, der daher bei allen Sensitivitätsanalysen angewendet wird.

### 5.3.7 Variation F-Faktor

Eine der wichtigsten Variationen stellt die Untersuchung des F-Faktors dar. Eine Voruntersuchung für zwei verschiedene F-Faktoren ist bereits in Kapitel 5.3.1 dargestellt. In diesem Abschnitt wird der Einfluss allerdings über einen weiteren Gasgeschwindigkeitsbereich betrachtet. Die Untergrenze ist definiert durch die geringstmögliche Flüssigkeitsmenge, welche durch die Absorberpumpe konstant geliefert werden kann, die Obergrenze ergibt sich aus der maximalen Leistung des Gebläses, da sich bei höheren F-Faktoren der Druckverlust in der Kolonne drastisch erhöht.

In Tabelle 5-16 sind die eingestellten Parameter aufgelistet.

Tabelle 5-16: Parameter Variation F-Faktor

Gasvolumenstrom [Bm <sup>3</sup> /h]	50 - 120
CO <sub>2</sub> Konzentration [vol%]	11,5 - 12,2
CO <sub>2</sub> Abscheidung [%]	90
Eintrittstemperatur Gas [°C]	40
Eintrittstemperatur Flüssigkeit [°C]	40
Desorberdruck [bar <sub>abs</sub> ]	2,0
Absorberhöhe [m]	12
L/G Verhältnis [l/m <sup>3</sup> ]	2,8

In Abbildung 5-25 ist das Ergebnis der F-Faktor Variation dargestellt, sowohl in Bezug auf den Energiebedarf als auch auf den spezifischen Druckverlust (mbar/m).

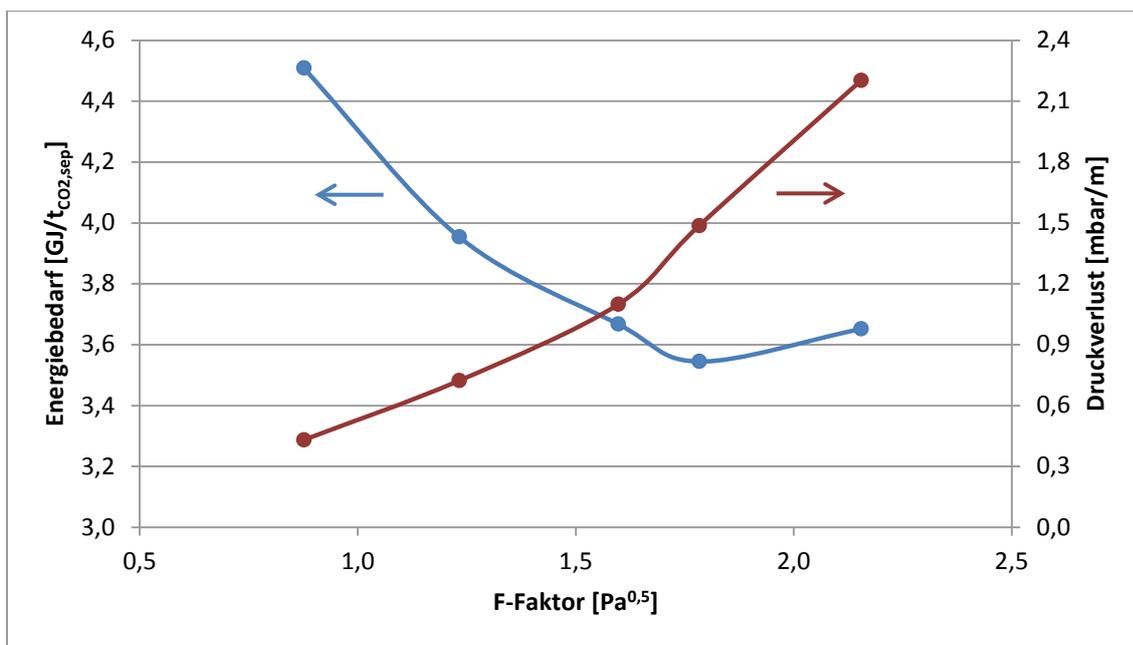


Abbildung 5-25: Variation F-Faktor

Wie zu erwarten, gibt es ein Optimum bei höheren Gaseschwindigkeiten bezüglich des Energiebedarfs, welches sich allerdings auch in einem deutlich höheren Druckverlust bemerkbar macht. Aufgrund einer höheren Gaseschwindigkeit und dementsprechend einer verringerten Verweilzeit, muss die Reaktionskinetik auf ein gewisses Maß angehoben werden, was durch die Verringerung der Eintrittsbeladung der Flüssigkeit erreicht wird. Um das zu erreichen, muss die produzierte Menge an Strippdampf in der Desorberkolonne erhöht werden. Dieser Umstand lässt sich sehr gut am Druckverlust im Desorber erkennen (siehe Abbildung 5-26).

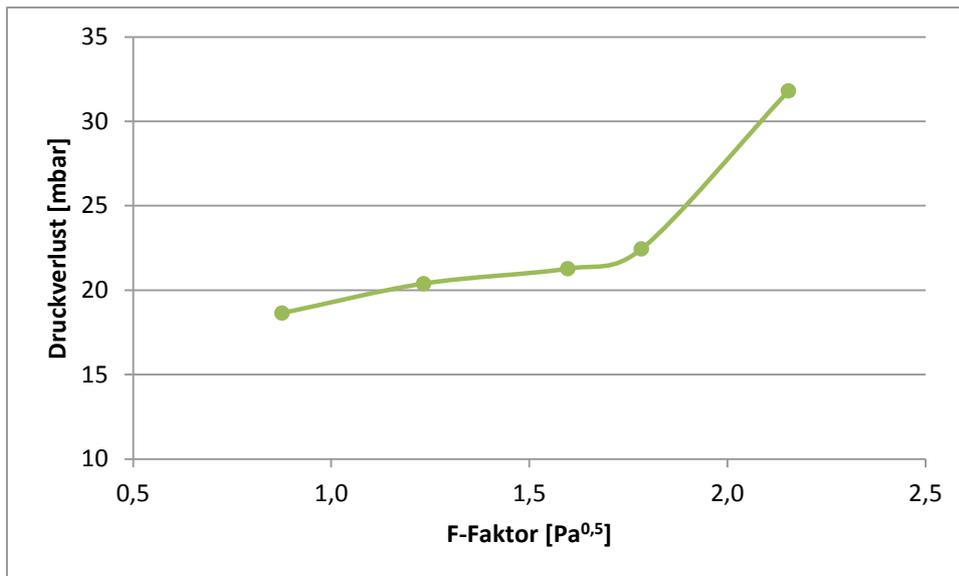


Abbildung 5-26: Variation F-Faktor (Druckverlust Desorber)

Ab einem F-Faktor von ca. 1,8 Pa<sup>0,5</sup> (entspricht 100 Bm<sup>3</sup>/h) steigt der Druckverlust in der Desorberkolonne stark an. Die Probleme, welche sich durch eine zu hohe Zunahme ergeben, wurden bereits in Kapitel 5.3.5 erörtert.

### 5.3.8 Zusammenfassung Packungskolonnenergebnisse

Wie bereits eingangs in Kapitel 5.3 erwähnt stellen die hier vorgestellten Ergebnisse nur einen kleinen Ausschnitt aller Versuchsergebnisse, welche von 2010 bis 2016 in der Versuchsanlage CO<sub>2</sub>SEPPL erlangt werden konnten, dar. Die Variation unterschiedlichster Parameter ist eine herkömmliche Methode um Einflussparameter und das allgemeine Verhalten eines Prozesses abzubilden. In weiterer Folge könnte man mittels statistischer Versuchsplanung (Design of Experiments DoE) die Haupteinflussparameter und ein statistisches Modell erstellen. Das war aber nicht das Hauptaugenmerk dieser Versuchsreihe. Die Ergebnisse zeigen deutliche Einflussgrößen, und deren Auswirkungen auf wichtige Zielgrößen wie z.B. der Energiebedarf des Reboilers. Wie bereits erwähnt, gibt es weltweit nicht viele Versuchsanlagen, welche diese Fülle an Sensitivitätsanalysen in realitätsnaher Umgebung (Kraftwerk, Absorberhöhe, ...), hochauflösender Messtechnik, guter Reproduzierbarkeit und Genauigkeit durchführen können.

## 6 Modell

In diesem Kapitel wird die Erstellung des mathematischen Modells betrachtet und beschrieben. Dabei werden unterschiedliche Berechnungsmodelle, welche für die Kalkulation der stofflichen, chemischen und hydraulischen Parameter verwendet werden vorgestellt und genau erklärt.

### 6.1 Berechnen der Stoffparameter

Bevor eine Modellierung des chemischen Gleichgewichts und der hydraulischen Eigenschaften des Absorptionsvorganges möglich ist, müssen vorerst die relevanten thermodynamischen Parameter berechnet werden. Im Gegensatz zu Kalkulationen mit kommerziell erhältlichen Prozesssimulationsprogrammen (z.B.: Aspen Plus, ChemCAD, Pro/II, ...), welche über den Zugang zu großen Datenbanken (z.B.: Dortmundener Datenbank, DETHERM, ...) und speziellen Korrelationen sowie mathematischen Solvern alle prozessrelevanten Stoffparameter zur Verfügung stellen, müssen die Modell für die Berechnung der Parameter in Matlab® erst programmiert werden. Nachfolgend werden die relevanten Berechnungen kurz vorgestellt und erklärt.

#### 6.1.1 Gas

Für eine korrekte Berechnung des Absorptionsvorganges werden in verschiedenen Modellen Norm- oder Betriebszustände des Gases verwendet. Aus diesem Grund ist es notwendig, alle Parameter für beide Betrachtungsweisen zu berechnen und anzugeben.

Die Normbedingungen sind laut DIN 1343 folgendermaßen definiert:

Normtemperatur:  $T_N = 273,15 \text{ K}$  oder  $t_N = 0 \text{ °C}$

Normdruck:  $p_N = 101325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$

Die Gasfeuchte für den Normzustand ist hier wie folgt festgelegt:

Feuchte:  $\varphi = 0 \text{ \%rF}$

Andere Normen kommen in Bezug auf den Norm- oder Standardzustand in dieser Arbeit nicht zur Anwendung (z.B.: ISO 6358/ISO 8778, DIN 1945, ISO 2533).

## Dichte

Um die Dichte zu berechnen, werden vorerst die Molen-, Massen- und Volumenströme im Betriebs- und Normzustand ausgehend von den Eingangsparametern berechnet. Durch die Kenntnis der Zusammensetzung, welche durch die Benutzereingaben und die Berechnung des Sättigungsdampfdrucks bekannt ist, kann die Umrechnung recht einfach erfolgen. Über die molaren Massen der Bestandteile und deren Normvolumina wird die Dichte im Normzustand bestimmt, welche anschließend in den Betriebszustand umgerechnet werden kann.

## Viskosität

Zur Bestimmung der Gasviskosität wird das Sutherland Modell verwendet, welches die temperaturabhängige Berechnung der dynamischen Viskosität mit ausreichender Genauigkeit in dem betrachteten Temperaturbereich erlaubt.

$$\eta_i = \eta_i^0 * \frac{T_i^0 + SC}{t + 273,15 + SC} * \left( \frac{t + 273,15}{T_i^0} \right)^{3/2} \quad \text{Gl. 6-1}$$

Zuerst wird die dynamische Viskosität der beteiligten Spezies separat berechnet, wobei die Sutherland Konstanten (SC), die Referenztemperaturen ( $T_i^0$ ) und die Referenzviskositäten ( $\eta_i^0$ ) benötigt werden. Diese Daten können Tabelle 6-1 entnommen werden.

*Tabelle 6-1: Sutherland-Parameter (Crane, 1988; CRC, 1984)*

	$N_2$	$CO_2$	$O_2$	$SO_2$	$H_2O$
SC [K]	111	240	127	416	890
$T_i^0$ [K]	300,55	293,15	292,25	293,65	373
$\eta_i^0$ [Pa s]	17,81e-6	14,8e-6	20,18e-6	12,54e-6	12,229e-6

Nach der Berechnung der individuellen dynamischen Gasviskositäten  $\eta_i$ , kann über die Mischungsberechnung (siehe Gl. 6-2) die dynamische Viskosität  $\eta$  (in Pa s) für das Gasgemisch im Norm- und Betriebszustand bestimmt werden.

$$\eta = \frac{\sum_i x_i * \sqrt{MM_i} * \eta_i}{\sum_i x_i * \sqrt{MM_i}} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Mittels Division durch die entsprechende zuvor berechnete Gasdichte kann die kinematische Viskosität  $\nu$  (in  $m^2/s$ ) angegeben werden.

## Wärmeleitfähigkeit

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches werden experimentelle Daten der Gaseinzelbestandteile verwendet (siehe Tabelle 6-2).

*Tabelle 6-2: experimentelle Daten Wärmeleitfähigkeit (Dean, 1999)*

	$N_2$	$CO_2$	$O_2$	$SO_2$	$H_2O$
- 40 °C	21,1		21,1		
- 20 °C	22,6		22,8		14,2
0 °C	24,1	14,4	24,5	8,3	15,9
20 °C	25,6	16,0	26,1		17,5
40 °C	27,0	17,6	27,8	16,3	19,1
60 °C	28,2	19,2	29,4		20,7
80 °C	29,5	20,7	31,1		22,4
100 °C	30,7	21,5	32,8	10,6	24,1
120 °C	32,0				25,7

Durch die Interpolation der Daten wird die Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Bestandteile bei der vorgegebenen Betriebstemperatur bzw. unter Normbedingung ( $t = 0 \text{ °C}$ ) berechnet. Diese Werte dienen mithilfe der folgenden Mischungsregel dazu, die Mischungswärmeleitfähigkeit  $\lambda$  (in mW/K m) zu bestimmen:

$$\lambda = 0,5 * \left( \sum x_i * \lambda_i + \frac{1}{\sum \frac{x_i}{\lambda_i}} \right) \quad \text{Gl. 6-3}$$

## 6.1.2 Flüssigkeit

Auch für die Flüssigkeit müssen die notwendigen Stoffparameter berechnet werden. Aus Gründen der Einfachheit wird als Absorptionsflüssigkeit nur eine MEA-Lösung betrachtet, allerdings ist es bei Kenntnis diverser experimenteller Daten auch leicht möglich, andere Medien in das Matlab® Programm zu implementieren.

### Sättigungsdampfdruck von Wasser

Zuerst wird er Sättigungsdampfdruck des Wassers berechnet, welcher einen Einfluss auf die Stoffparameter des Gases hat. Er wird über die erweiterte Antoine-Gleichung berechnet, welche eine Berechnung vom Tripelpunkt (611,657 Pa; 273,16 K) (Guildner et al., 1976) bis zum kritischen Punkt (22,064 MPa; 647,096 K) (Sato et al., 1991) zulässt. Sie lautet folgendermaßen:

$$\ln(p) = AP_1 + \frac{AP_2}{T + AP_3} + AP_4 * T + AP_5 * \ln(T) + AP_6 * T^{AP_7} \quad \text{Gl. 6-4}$$

Die Parameter  $AP_1$  bis  $AP_7$  können Tabelle 6-3 entnommen werden. Die Temperatur  $T$  wird in K eingegeben, der Sättigungsdampfdruck wird in Pa ausgegeben.

*Tabelle 6-3: Parameter der erweiterten Antoine Gleichung (Hilliard, 2008)*

$AP_1$	$AP_2$	$AP_3$	$AP_4$	$AP_5$	$AP_6$	$AP_7$
72,55	-7207	0	0	-7,139	4,046e-6	2

Der Sättigungsdampfdruck des Wassers wird für die Umrechnung zwischen Norm- und Betriebsvolumen des Gases benötigt. Da in der Eingabemaske der Normvolumenstrom sowie die relative Feuchte eingegeben werden kann, erfolgt durch die Kenntnis des Sättigungsdampfdrucks die Berechnung des Molanteils des dampfförmigen Wassers in der Gasphase. Dieser Anteil bestimmt die Konzentration der anderen Gasbestandteile ( $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ), welche im Normzustand eingegeben werden. Somit kann die Zusammensetzung des Gases im Betriebszustand ausgegeben werden.

### MEA Gehalt

Der MEA Gehalt kann in der Inputmaske des Berechnungsprogramms auf unterschiedliche Weise eingegeben werden. Hier stehen die Möglichkeit der Eingabe in Massenprozent sowie Molarität zur Verfügung. Für die weitere Verwendung im Modell wird der MEA Gehalt umgehend in andere Formen umgerechnet, sodass am Ende die Werte in Massenprozent, Molarität und Molalität zugänglich sind. Das ist notwendig, da in unterschiedlichen Bereichen der Matlab® Programmierung auch unterschiedliche Gehalte gefordert sind. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, werden daher von Anfang an alle Varianten berechnet.

Die Umrechnung erfolgt folgendermaßen:

$$\begin{array}{l} \text{Molarität} \rightarrow \\ \text{Massenprozent} \end{array} \quad MEA_{wt} = MEA_M * \frac{MM_{MEA}}{\rho_{MEA,Lsg}} * 100 \quad \text{Gl. 6-5}$$

$$\begin{array}{l} \text{Massenprozent} \rightarrow \\ \text{Molarität} \end{array} \quad MEA_M = \frac{MEA_{wt}}{100} * \frac{\rho_{MEA}}{MM_{MEA}} \quad \text{Gl. 6-6}$$

$$\text{Molalität} \quad MEA_m = MEA_M / \left(1 - \frac{MEA_{wt}}{100}\right) \quad \text{Gl. 6-7}$$

Um die Berechnung zu vereinfachen, wird für die Umrechnung für die Dichte der MEA-Lösung  $\rho_{MEA,Lsg}$  vorläufig ein konstanter Wert von  $1045 \text{ kg/m}^3$  angenommen. Da die Berechnung der realen Dichte erst später im Programm erfolgt, wäre hier ein iteratives Vorgehen notwendig, welches die Genauigkeit der Berechnung allerdings nicht in großem Maße erhöhen würde. Die Dichte im betrachteten Bereich bewegt sich normalerweise zwischen  $1000$  und  $1100 \text{ kg/m}^3$ .

### Molare Masse

Da im Modell keine Desorption abgebildet wird, ist es notwendig, eine Beladung der Absorptionsflüssigkeit vorzugeben. Dieser Wert wird in „ $\text{mol}_{CO_2}/\text{mol}_{MEA}$ “ angegeben, und liegt normalerweise bei ca. 0,2. Es kann aber natürlich auch jeder andere Wert verwendet werden, wobei eine Eintrittsbeladung in den Absorber von über  $0,5 \text{ mol}_{CO_2}/\text{mol}_{MEA}$  nicht realistisch ist. Daher sind auch die Literaturwerte, welche die Grundlage für die Berechnung der weiteren Stoffdaten (Dichte, Oberflächenspannung ...) darstellen, meist nur bis zu dieser Maximalbeladung zugänglich.

Die folgenden Gleichungen zeigen die Berechnung der molaren Masse des Mediums in Abhängigkeit von MEA Gehalt und vorgegebener  $CO_2$  Beladung.

$$mass_L = (MEA_m * MM_{MEA} + MEA_m * \alpha * MM_{CO_2}) * 1000 [g] + 1000 [g] \quad \text{Gl. 6-8}$$

$$mol_L = (MEA_m + MEA_m * \alpha) * 1000 [g] + \frac{1000 [g]}{MM_{H_2O}} \quad \text{Gl. 6-9}$$

$$MM_L = \frac{mass_L}{mol_L} \quad \text{Gl. 6-10}$$

Hierbei wird zuerst die Gesamtmasse der Lösung bezogen auf  $1 \text{ kg}$  Lösungsmittel ( $H_2O$ ), und danach die korrespondierende Stoffmenge berechnet. Durch eine anschließende Division erhält man die molare Masse der Lösung.

## Dichte

Die Dichte wird mit Hilfe von Literaturdaten berechnet, welche im beobachteten Bereich zur Verfügung stehen (Amundsen et al., 2009):

*Tabelle 6-4: Literaturdaten Dichte (20 m% MEA)*

		<i>CO<sub>2</sub> Beladung <math>\alpha</math> [mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>]</i>				
		<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	<i>0,4</i>	<i>0,5</i>
Temperatur [°C]	25	1,0188	1,0327	1,0476	1,0640	1,0800
	40	1,0125	1,0264	1,0413	1,0579	1,0735
	50	1,0076	1,0215	1,0364	1,0530	1,0680
	70	0,9965	1,0105	1,0254	1,0419	1,0570
	80	0,9902	1,0043	1,0192	1,0360	1,0512

*Tabelle 6-5: Literaturdaten Dichte (30 m% MEA)*

		<i>CO<sub>2</sub> Beladung <math>\alpha</math> [mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>]</i>				
		<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	<i>0,4</i>	<i>0,5</i>
Temperatur [°C]	25	1,0280	1,0480	1,0700	1,0957	1,1211
	40	1,0210	1,0410	1,0629	1,0885	1,1140
	50	1,0160	1,0355	1,0580	1,0830	1,1080
	70	1,0040	1,0240	1,0464	1,0719	1,0937
	80	0,9970	1,0176	1,0402	1,0660	1,0878

*Tabelle 6-6: Literaturdaten Dichte (40 m% MEA)*

		<i>CO<sub>2</sub> Beladung <math>\alpha</math> [mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>]</i>				
		<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	<i>0,4</i>	<i>0,5</i>
Temperatur [°C]	25	1,0380	1,0630	1,0930	1,1285	1,1597
	40	1,0300	1,0550	1,0850	1,1210	1,1490
	50	1,0240	1,0490	1,0797	1,1150	1,1433
	70	1,0120	1,0370	1,0680	1,1040	1,1318
	80	1,0050	1,0310	1,0620	1,0977	1,1260

Aus diesen Daten wird in Matlab® eine 3D-Matrix erzeugt, wodurch eine 3D-Interpolation möglich ist. Allerdings sind die errechneten Werte nur gültig im angegebenen Bereich. Für eine realistische Betrachtung des Absorbers sollten aber diese Bereiche (Beladung, MEA Gehalt, Temperatur) passend sein.

Nachdem die Dichte berechnet wurde, können recht einfach Volumen-, Massen- und Molenstrom der Absorptionsflüssigkeit erhalten werden. Auch hier gilt wieder, dass diese Werte unmittelbar nach der Eingabe berechnet werden, um sie in der Programmierung allgemein verfügbar zu machen. Die Angabe des Flüssigkeitsstroms erfolgt in der Inputmaske mittels L/G Verhältnis, welches in l/Bm<sup>3</sup> oder kg/kg angegeben werden kann. Die Umrechnung wird dann mittels der ermittelten Dichte und der molaren Masse durchgeführt.

### Viskosität

Für die Berechnung der dynamischen Viskosität (in mPa s) werden ebenfalls experimentelle Daten verwendet, welche mittels folgender Korrelation die Berechnung der dynamischen Viskosität in einem für diese Betrachtung sehr guten Bereich erlauben (Weiland et al., 1998). Das Modell ist gültig bis zu einer Beladung von 0,5 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>MEA</sub>, einer MEA Konzentration zwischen 20 und 40 m% und einem Temperaturbereich von 25 bis 80 °C.

$$\eta_{MEA} = \eta_{w,t} * e^{\left(\frac{[(WP_1 * MEA_{wt} + WP_2) * T + (WP_3 * MEA_{wt} + WP_4)] * [\alpha * (WP_5 * MEA_{wt} + WP_6 * T + WP_7) + 1] * MEA_{wt}}{T^2}\right)} \quad Gl. 6-11$$

Die Parameter WP<sub>1</sub> bis WP<sub>7</sub> sind die Weiland Parameter (siehe Tabelle 6-7), die Temperatur T wird in Kelvin angegeben, die Beladung  $\alpha$  in mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>MEA</sub>.

*Tabelle 6-7: Weiland Parameter*

WP <sub>1</sub>	WP <sub>2</sub>	WP <sub>3</sub>	WP <sub>4</sub>	WP <sub>5</sub>	WP <sub>6</sub>	WP <sub>7</sub>
0	0	21,186	2373	0,01015	0,0093	-2,2589

Die dynamische Viskosität von Wasser bei einer vorgegebenen Temperatur  $\eta_{w,t}$  wird folgendermaßen berechnet (Amundsen et al., 2009):

$$\eta_{w,t} = \eta_{w,20} * 10^{\left(\frac{1,3272 * [20 - t - 0,001053 * (t - 20)^2]}{t + 105}\right)} \quad Gl. 6-12$$

Die Temperatur t wird in Celsius verwendet, die dynamische Viskosität von Wasser bei 20 °C  $\eta_{w,20}$  beträgt 1,00200 mPa s.

Die Umrechnung in die kinematische Viskosität kann einfach durch Division mit der zuvor ermittelten Dichte durchgeführt werden. Es werden im Modell bei unterschiedlichen Berechnungen

beide Werte benötigt, daher erfolgt die Berechnung der kinematischen Viskosität unmittelbar nach Erhalt der dynamischen Viskosität.

### Oberflächenspannung

Für die Berechnung der Oberflächenspannung  $\sigma$  konnten leider keine experimentellen Daten gefunden werden, welche neben dem notwendigen Temperaturbereich und MEA Gehalt auch die CO<sub>2</sub> Beladung beinhalten. Daher wird auf eine Literaturstelle verwiesen (Vázquez et al., 1997), welche nur Daten liefert, die den MEA Gehalt und die Temperatur berücksichtigen.

*Tabelle 6-8: Literaturdaten Oberflächenspannung*

		<i>Temperatur [°C]</i>					
		<i>25</i>	<i>30</i>	<i>35</i>	<i>40</i>	<i>45</i>	<i>50</i>
MEA Konzentration [m%]	0	72,01	71,21	70,42	69,52	68,84	67,92
	1,5	68,45	67,66	66,86	65,99	65,32	64,40
	3,2	65,97	65,17	64,41	63,50	62,83	61,92
	4,9	64,09	63,29	62,51	61,63	60,96	60,05
	6,9	62,63	61,84	61,06	60,17	59,49	58,59
	11,2	60,14	59,61	58,84	57,94	57,27	56,36
	16,4	58,74	57,94	57,15	56,27	55,58	54,67
	22,8	57,31	56,52	55,74	54,84	54,16	53,25
	30,7	55,99	55,20	54,43	53,52	52,84	51,93
	40,7	54,66	53,86	53,07	52,18	51,49	50,58
	54,1	53,18	52,37	51,58	50,69	50,00	49,09
	72,6	51,38	50,57	49,77	48,88	48,18	47,27
100	48,95	48,14	47,34	46,43	45,73	44,81	

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, liegen die Daten nur bis zu einer Temperatur von 50 °C vor. Da sich die Oberflächenspannung allerdings im angegebenen Bereich annähernd linear in Bezug auf den Temperaturverlauf verhält, wird für dieses Modell davon ausgegangen, dass sich dieses Verhalten auch bei höheren Temperaturen zeigt. Da in einem Absorber selten Temperaturen über 80 °C auftreten, sollte dieser Fehler einen geringen Einfluss haben.

Die Daten werden nach der Temperatur und der MEA Konzentration gefittet und stehen somit dem Programm in [mN/m] zur Verfügung.

## Wärmekapazität

Zur Berechnung der Wärmekapazität  $c_p$  kann wieder auf Literaturdaten zurückgegriffen werden (Weiland et al., 1997), welche unterschiedliche MEA Konzentrationen (10 – 40 m%) und  $\text{CO}_2$  Beladungen (0 – 0,5  $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ ) bei 25 °C umfassen. Da der Einfluss der Konzentration und der Beladung auf die Wärmekapazität bei weitem stärker als die Temperatur im beobachteten Bereich (20 – 80 °C) ist (vergleiche Wasser), wird in der vorliegenden Arbeit der Temperatureinfluss vernachlässigt.

Tabelle 6-9: Literaturdaten spezifische Wärmekapazität

		MEA Konzentration [m%]			
		10	20	30	40
CO <sub>2</sub> Beladung $\alpha$ [ $\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ ]	0,00	4,061	3,911	3,734	3,634
	0,05	4,015			
	0,10		3,823	3,656	3,508
	0,20	3,917	3,766	3,570	3,343
	0,30	3,915	3,670	3,457	3,238
	0,40	3,891	3,648	3,418	3,163
	0,50	3,857	3,597	3,359	3,109

Die Daten werden interpoliert, und so dem Programm zugänglich gemacht. Die spezifische Wärmekapazität wird in [kJ/kg K] ausgegeben.

## 6.2 Berechnen der chemischen Parameter

Um die Spezieszusammensetzung in einer Absorptionskolonne korrekt abbilden zu können, ist die Berechnung von diversen chemischen Konstanten notwendig, welche in den nächsten Kapiteln vorgestellt werden.

### 6.2.1 Henry Koeffizient

Das Henry Gesetz gibt die physikalische Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit wider, welche über den Partialdruck der Gaskomponente über der Flüssigkeit definiert ist (siehe Kapitel 2.1.1). Die Henry Konstante (besser Henry Koeffizient) stellt einen Proportionalitätsfaktor dar, welcher experimentell für unterschiedliche Gas-/Flüssigkeitskombinationen ermittelt wird. Im Falle von CO<sub>2</sub> in einer MEA Lösung ist das nur bedingt möglich, da bei CO<sub>2</sub> sowohl eine physikalische als auch eine chemische Absorption stattfindet, was die Ermittlung des Henry Koeffizienten nicht auf direktem Wege möglich macht.

Aus diesem Grund wird versucht, über Analogien die physikalische Löslichkeit in einer Aminlösung darzustellen. Dieser Ansatz wird auch in dieser Arbeit angewendet, wobei auf Literaturdaten zurückgegriffen werden kann (Penttilä et al., 2011), bei welchen die N<sub>2</sub>O Analogie verwendet wird. Hierbei werden zuerst die temperaturabhängigen Henry Koeffizienten der Systeme CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O ermittelt.

$$K_H^{pc}{}_{Gas,H_2O} = e^{\left(HKP_1 + \frac{HKP_2}{T} + HKP_3 \cdot \log(T) + HKP_4 \cdot T\right)} \quad \text{Gl. 6-13}$$

Die Temperatur T wird in Kelvin eingesetzt und die Einheit des erhaltenen Henry Koeffizienten ist [Pa m<sup>3</sup>/mol]. Die Parameter HKP<sub>1</sub> bis HKP<sub>4</sub> sind in Tabelle 6-10 aufgelistet.

Tabelle 6-10: Parameter Henry Koeffizient (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O; N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O; N<sub>2</sub>O/MEA)

	HKP <sub>1</sub>	HKP <sub>2</sub>	HKP <sub>3</sub>	HKP <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	145,369	-8172,355	-19,303	0
N <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O	158,245	-9048,596	-20,860	-0,00252
N <sub>2</sub> O/MEA	-9172,50	39,598		

Die Ermittlung des Henry Koeffizienten von N<sub>2</sub>O in der MEA-Lösung erfolgt auf folgendem Weg. Zuerst wird der temperaturabhängige Koeffizient von N<sub>2</sub>O in reinem MEA mittels Gl. 6-14 bestimmt. Die Parameter können wieder Tabelle 6-10 entnommen werden.

$$K_H^{pc}{}_{N_2O,MEA} = HKP_1 + HKP_2 * T \quad \text{Gl. 6-14}$$

Anschließend kann die Berechnung in der vorliegenden wässrigen Lösung mittels Gl. 6-15 durchgeführt werden.

$$K_H^{pc}{}_{N_2O,MEA,Lsg} = \sum_{i=1}^2 K_H^{pc}{}_{N_2O,i} * x_i + A12[x_1x_2]^2 * \left[1 - \frac{T}{B12}\right] * e^{(-C12*x_2)} \quad \text{Gl. 6-15}$$

$x_i$  ist der Stoffmengenanteil der betrachteten Komponente (1 = H<sub>2</sub>O; 2 = MEA),  $K_H^{pc}{}_{N_2O,i}$  stellt den zuvor berechneten Henry Koeffizienten von N<sub>2</sub>O in Wasser bzw. in MEA dar. Die empirisch ermittelten Parameter A12, B12 und C12 können Tabelle 6-11 entnommen werden.

*Tabelle 6-11: Parameter Henry Koeffizient (binäre Mischung H<sub>2</sub>O/MEA)*

	A12	B12	C12
H <sub>2</sub> O(1) + MEA(2)	3524641,533	324,718	13,219

Abschließend wird mit den berechneten Werten mittels folgender Korrelation der Henry Koeffizient für CO<sub>2</sub> in der Lösung bestimmt. Aufgrund der Vorgehensweise sind bei dieser Berechnung sowohl der Temperatur- als auch der Konzentrationseinfluss berücksichtigt.

$$K_H^{pc}{}_{CO_2,MEA,Lsg} = K_H^{pc}{}_{N_2O,MEA,Lsg} * \left(\frac{K_H^{pc}{}_{CO_2,H_2O}}{K_H^{pc}{}_{N_2O,H_2O}}\right) \quad \text{Gl. 6-16}$$

In der folgenden Abbildung sind die berechneten Henry Koeffizienten von CO<sub>2</sub> in einer 30 %igen MEA Lösung in einem Temperaturbereich von 10 bis 90 °C dargestellt.

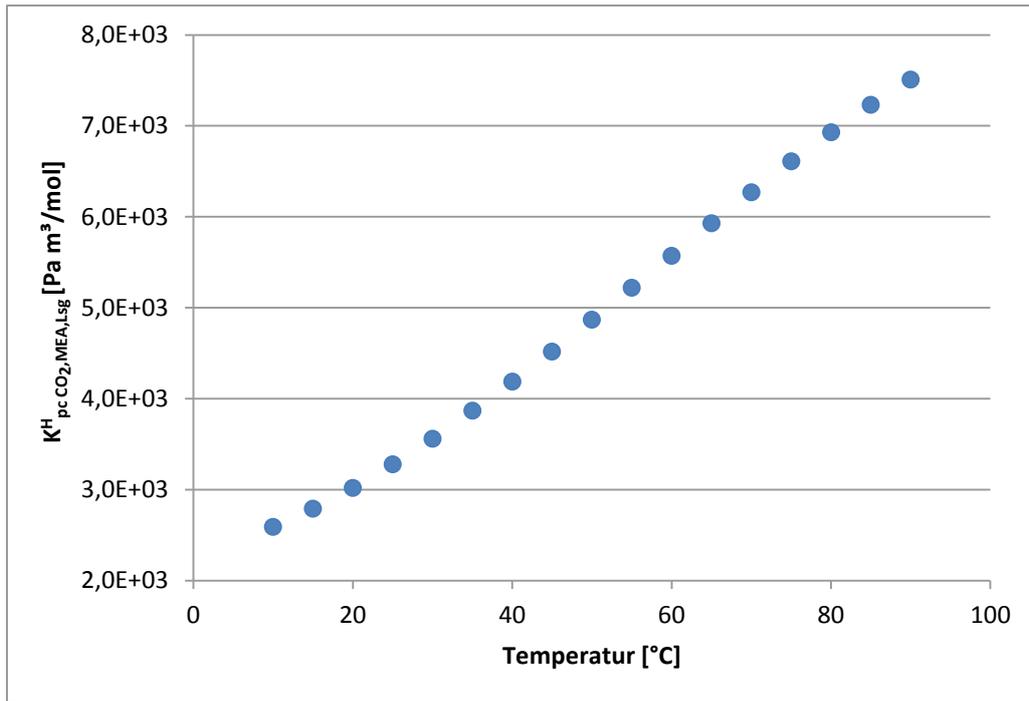
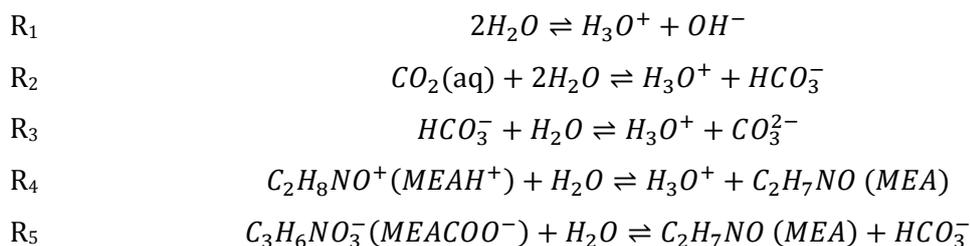


Abbildung 6-1: berechnete Henry Koeffizienten von CO<sub>2</sub> in 30 % MEA Lösung

Abbildung 6-1 zeigt die geringer werdende Löslichkeit von CO<sub>2</sub> bei höherer Temperatur.

## 6.2.2 Gleichgewichtskonstanten

Die temperaturabhängige Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aller Reaktionen der CO<sub>2</sub> Abscheidung mit MEA ist essentiell für die Kalkulation der Spezieszusammensetzung während des Prozesses. Im CO<sub>2</sub> Abscheideprozess treten folgende chemische Reaktionen auf (Austgen et al., 1989):



Die Gleichgewichtskonstanten CK können mit folgender Gleichung berechnet werden.

$$CK_i = e^{\left(P_1 + \frac{P_2}{T} + P_3 \cdot \ln(T) + P_4 \cdot T\right)} * \left(\frac{1000}{MM_{H_2O}}\right)^{mol_{i,H_2O}} \quad Gl. 6-17$$

$i$  stellt die Nummer der Reaktion dar (1 bis 5),  $\nu_i$  ist die Anzahl der Mole  $\text{H}_2\text{O}$ , welche an der jeweiligen Reaktion teilnehmen.  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  ist die molare Masse von Wasser. Die Parameter  $P_1$  bis  $P_4$  können Tabelle 6-12 entnommen werden. Für  $T$  wird die Temperatur in Kelvin eingesetzt.

*Tabelle 6-12: Parameter Gleichgewichtskonstanten*

	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	Quelle
R <sub>1</sub>	132,899	-13445,9	-22,4773	0,0	Austgen et al, 1989
R <sub>2</sub>	231,465	-12092,1	-36,7816	0,0	Austgen et al, 1989
R <sub>3</sub>	216,049	-12431,7	-35,4819	0,0	Austgen et al, 1989
R <sub>4</sub>	0,79960	-8094,81	0,0	-0,007484	Liu et al., 1999
R <sub>5</sub>	1,282562	-3456,179	0,0	0,0	Liu et al., 1999

Die Parameter für  $R_4$  und  $R_5$  wurden von Liu et al. in ihrer Arbeit an experimentellen VLE Daten angepasst, weshalb sie von den ursprünglichen Werten von Austgen et al., welche meistens als Basis für Gleichgewichtsberechnungen herangezogen werden, ein wenig abweichen. Allerdings ist dadurch auch eine genauere Datenbasis gegeben.

## 6.3 Berechnen der hydraulischen Parameter

Die Berechnung der hydraulischen Parameter stellt einen zentralen Bereich dieser Arbeit dar. Es werden Kalkulationen sowohl für die Packungs- als auch für die Sprühkolonne durchgeführt, welche in das Modell einfließen. Bei beiden Wäschertypen ist ebenfalls eine Berechnung der bei dieser Art des Abscheideverfahrens notwendigen Wasserwäsche integriert. Die Berechnung der Wasserwäsche, welche im Grunde genommen ebenfalls eine kleine Packungskolonne ist, erfolgt auf die gleiche Weise wie in Kapitel 6.3.1 beschrieben, außer, dass als Medium Wasser anstatt einer MEA Lösung verwendet wird. Es wird daher nicht näher auf die Wasserwäscheberechnung eingegangen.

### 6.3.1 Packungskolonne

Bei der Simulation der Packungskolonne kann auf bereits in der Literatur vorhandene Modelle zurückgegriffen werden. In dieser Arbeit wird die Berechnungsmethode von Billet und Schultes (Billet et al., 1999) für Kapitel 6.3.1 verwendet. Für dieses Modell werden Packungsparameter verwendet, welche unter anderem in der erwähnten Veröffentlichung gefunden werden können. In der vorliegenden Arbeit werden Berechnungen mit weiteren Packungen zur Verfügung gestellt, die in dem Paper von 1999 noch nicht existierten. Allerdings führt die Firma Raschig laufend Packungstests durch, mit denen sie die für das Billet-Modell geforderten Parameter generieren kann. Daher konnten in dieser Doktorarbeit auch Packungen berechnet werden, für welche es in der Literatur noch keine zugänglichen Werte gibt. Diese Parameter wurden direkt von der Firma Raschig auf Nachfrage bezogen.

Bevor allerdings die Berechnung des Abscheideapparates durchgeführt wird, werden im Modell einige notwendigen Parameter kalkuliert.

#### F-Faktor

Der F-Faktor stellt einen für Packungskolonnen wichtigen Parameter dar, da er die Gasgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Gasdichte angibt. Außerdem kann in den F-Faktor zusätzlich ein sogenannter Systemfaktor (oder Schaumfaktor) einfließen, welcher den tatsächlichen Querschnitt einer Kolonne um einen empirisch ermittelten Betrag reduziert. Dieser Systemfaktor dient als Anpassungsparameter dazu, die berechneten Werte den gemessenen anzugleichen. Die Formel zur Berechnung des F-Faktors lautet folgendermaßen (die Einheitenumrechnung orientiert sich an der Eingabe im Berechnungsmodell):

$$FF = \sqrt{\rho_G} * \frac{\frac{G_{as,in}}{3600}}{\frac{(d_{Kol} * SF)^2 * \pi}{4}} \quad Gl. 6-18$$

FF ist der erhaltene F-Faktor in  $\sqrt{\text{Pa}}$ ,  $\rho_G$  ist die berechnete Gasdichte in  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $\text{Gas}_{\text{in}}$  stellt den Volumenstrom in  $\text{m}^3/\text{h}$  dar,  $d_{\text{Kol}}$  ist der vorgegebene Kolonnendurchmesser in m und SF ist der bereits erwähnte Systemfaktor. Bei der  $\text{CO}_2$  Abscheidung mit MEA wird normalerweise ein Systemfaktor von 0,88 für den Absorber verwendet, allerdings kann hier der Systemfaktor an beobachtete Ergebnisse angepasst werden.

### Berieselungsdichte

Der nächste Parameter, welcher im Modell verwendet wird, ist die Berieselungsdichte (Liquid Load). Dieser Faktor gibt die spezifische Flüssigkeitsbelastung bezogen auf den Kolonnenquerschnitt an. Mit folgender Formel wird er berechnet:

$$u_L = \frac{\frac{\text{Liq}_{\text{in}}}{1000}}{\frac{(d_{\text{Kol}} * \text{SF})^2 * \pi}{4}} \quad \text{Gl. 6-19}$$

$u_L$  ist die spezifische Berieselungsdichte in  $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ ,  $\text{Liq}_{\text{in}}$  stellt den Flüssigkeitsvolumenstrom dar in L/h,  $d_{\text{Kol}}$  ist der vorgegebene Kolonnendurchmesser und SF ist abermals der Systemfaktor.

### Hold-Up

In einer Kolonne ergibt sich durch die Benetzung und das „Aufstauen“ der Flüssigkeit ein definierter Flüssigkeitsinhalt, welcher im Inneren der Packung oder der Füllkörper dauernd vorhanden ist. Diese Flüssigkeitsmenge wird Hold-Up genannt, und ist definiert anhand des Flüssigkeitsvolumens bezogen auf das Volumen der leeren Kolonne [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]. Da es sich hierbei um eine dimensionslose Größe handelt, wird sie auch manchmal in % angegeben.

Der Hold-Up verringert den durchlässigen Querschnitt der Kanäle in der Packung, was zum einen den gasseitigen Druckverlust erhöht, andererseits aber den Stoffaustausch begünstigt. Zusätzlich verringert sich die Reaktionsoberfläche, was wiederum negativ für den Stoffaustausch ist. Hier ist also ein Optimum zu finden, um die Kolonne bestmöglich auszulegen. Da die Schichtdicke der Flüssigkeit, welche sich an die Kanäle anlegt, ein Resultat mehrerer Stoffparameter ist (Dichte, Oberflächenspannung, Viskosität) ist die Berechnung einigermaßen komplex und abhängig von den in dem betrachteten Kolonnensegment vorherrschenden Zuständen. Aus diesem Grund gibt es im vorliegenden Modell unterschiedliche Berechnungsroutinen für die verschiedenen Lastzustände der Kolonne. Diese Lastzustände sind aufgrund des Stau- und des Flutpunktes der Packung definiert. Der Staupunkt stellt den Wert dar, bis zu dem der Flüssigkeitsinhalt der Packung (Hold-Up) annähernd konstant ist. Erst ab dem Staupunkt beginnt sich die Flüssigkeit aufzustauen. Am Flutpunkt flutet die Kolonne, das bedeutet, dass die Gasgeschwindigkeit zu hoch ist, damit die Flüssigkeit nach unten rieseln kann. Für die Berechnung der hydraulischen Eigenschaften der Kolonne müssen diese Punkte natürlich berechnet werden.

## Loading Point

Die Berechnung des Staupunktes (Loading Point) erfolgt folgendermaßen. Zuerst wird die Gasgeschwindigkeit  $v_{G,S}$  am Loading Point berechnet:

$$v_{G,S} = \sqrt{\frac{g}{\psi_S}} \left[ \frac{\varepsilon}{a^{1/6}} - a^{1/2} \left( 12 \frac{1}{g} \frac{\eta_L}{\rho_L} u_{L,S} \right)^{1/3} \right] * \left( 12 \frac{1}{g} \frac{\eta_L}{\rho_L} u_{L,S} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \quad \text{Gl. 6-20}$$

$g$  steht für die Erdbeschleunigung in  $\text{m/s}^2$ ,  $\varepsilon$  (Lückengrad) und  $a$  (spezifische Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) sind packungsspezifische Parameter, welche aus diversen Veröffentlichungen oder vom Packungshersteller bezogen werden können.  $\eta_L$  ist die dynamische Viskosität der Flüssigkeit in  $\text{kg m/s}$ , und die Dichten  $\rho_G$  und  $\rho_L$  stellen die Dichten der Medien dar. Der Widerstandskoeffizient  $\psi_S$  wird auf folgende Weise bestimmt:

$$\psi_S = \frac{g}{C_S^2} \left[ \frac{\dot{m}_{\text{ass}_L}}{\dot{m}_{\text{ass}_G}} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \left( \frac{\eta_L}{\eta_G} \right)^{0,4} \right]^{-2n_S} \quad \text{Gl. 6-21}$$

Bis auf  $C_S$  und  $n_S$  sind die Parameter bereits aus den vorigen Formeln bekannt.  $C_S$  und  $n_S$  sind zwei Faktoren, welche unterschiedliche Werte annehmen können, je nachdem, welches Ergebnis folgende Berechnung ergibt:

$$\frac{\dot{m}_{\text{ass}_L}}{\dot{m}_{\text{ass}_G}} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \left. \begin{array}{l} \leq 0,4 \\ > 0,4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} C_S = C_{S,Tab} \\ n_S = -0,326 \\ \\ C_S = 0,695 * C_{S,Tab} \left( \frac{\eta_L}{\eta_G} \right)^{0,1588} \\ n_S = -0,723 \end{array} \quad \text{Gl. 6-22}$$

$C_{S,Tab}$  ist ein tabellierter Parameter, welcher für jede Packung oder jeden Füllkörper separat bestimmt werden muss. Diese Charakterisierung erfolgt in Testständen diverser Packungshersteller, welche die erhaltenen Daten in Veröffentlichungen oder auf Nachfrage zur Verfügung stellen. Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit am Staupunkt wird folgendermaßen berechnet:

$$v_{L,S} = \frac{\rho_G}{\rho_L} * \frac{\dot{m}_{\text{ass}_L}}{\dot{m}_{\text{ass}_G}} * v_{G,S} \quad \text{Gl. 6-23}$$

$\rho_G$  und  $\rho_L$  sind die Dichten der Medien,  $\dot{m}_{\text{ass}_{Liq}}$  und  $\dot{m}_{\text{ass}_{Gas}}$  stellen die Massenströme der Medien und  $v_{G,S}$  die Gasgeschwindigkeit am Loading Point dar, welche laut Gl. 6-20 berechnet wird.

Wie in Gl. 6-20 und Gl. 6-23 ersichtlich ist, muss die Berechnung des Staupunktes iterativ erfolgen, was allerdings mit den heutigen Mathematikprogrammen normalerweise kein Problem darstellt.

### Flooding Point

Die Berechnung des Flutpunktes (Flooding Point) folgt demselben Schema wie beim Staupunkt. Mathematisch gesehen, ist der Flutpunkt bei der Gasgeschwindigkeit erreicht, bei der die Geschwindigkeit der Flüssigkeit 0 ergibt. Die Formeln für die Berechnung sind nachfolgend angeführt.

$$v_{G,Fl} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{g}{\psi_{Fl}} \frac{(\varepsilon - h_{L,Fl})^{3/2}}{\varepsilon^{1/2}}} \sqrt{\frac{h_{L,Fl}}{a}} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \quad \text{Gl. 6-24}$$

Die meisten Parameter sind bereits bei der Berechnung des Staupunktes verwendet worden. Die Koeffizienten  $\psi_F$  und  $h_{L,Fl}$  werden in den nächsten Gleichungen beschrieben.

$$\psi_{Fl} = \frac{g}{C_{Fl}^2} \left[ \frac{\dot{m}_{SS_L}}{\dot{m}_{SS_G}} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \left( \frac{\eta_L}{\eta_G} \right)^{0,2} \right]^{-2n_{Fl}} \quad \text{Gl. 6-25}$$

Wie bereits beim Staupunkt sind die beiden Parameter  $C_{Fl}$  und  $n_{Fl}$  zwei Faktoren, welche unterschiedliche Werte annehmen können, je nachdem, welches Ergebnis folgende Berechnung ergibt:

$$\frac{\dot{m}_{SS_L}}{\dot{m}_{SS_G}} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \left| \begin{array}{l} \leq 0,4 \\ > 0,4 \end{array} \right. \begin{array}{l} C_{Fl} = C_{Fl,Tab} \\ n_{Fl} = -0,194 \\ \\ C_{Fl} = 0,6244 * C_{Fl,Tab} \left( \frac{\eta_L}{\eta_G} \right)^{0,1028} \\ n_{Fl} = -0,708 \end{array} \quad \text{Gl. 6-26}$$

$C_{Fl,Tab}$  ist abermals ein tabellierter Parameter, welcher für jede Packung oder jeden Füllkörper separat bestimmt werden muss.

Der Parameter  $h_{L,Fl}$  stellt den Hold-Up im Flutpunkt dar und wird nach Gl. 6-27 berechnet.

$$h_{L,Fl}^3 (3h_{L,Fl} - \varepsilon) = \frac{6}{g} a^2 \varepsilon \frac{\eta_L}{\rho_L} \frac{\dot{m}_{SS_L}}{\dot{m}_{SS_G}} \frac{\rho_G}{\rho_L} v_{G,Fl} \quad \text{Gl. 6-27}$$

Auch diese Berechnung muss wieder iterativ erfolgen.

In der Regel wird eine Kolonne bei 70 – 80 % des Flutpunktes betrieben, da sich hier ein guter Kompromiss zwischen Druckverlust und Stoffübertragung ergibt. Manche Packungshersteller geben für Ihre Produkte eigens definierte Arbeitsbereiche vor, die sich aber meistens bei den allgemein gültigen Auslegungskriterien bewegen.

Da nun die Systemgrenzen bekannt sind, kann die Berechnung der Hold-Ups in den unterschiedlichen Arbeitsbereichen erfolgen. Dazu anzumerken ist, dass die Kalkulationen mittels geeigneter Korrelationen bezüglich realer Beobachtungen angepasst werden. Diese Notwendigkeit ergibt sich aufgrund der Tatsache, dass bei den theoretischen Betrachtungen nur vertikale Kanäle angenommen werden, welche in der Realität allerdings nicht auftreten. In Wirklichkeit sind die Packungen und Füllkörper so designt, dass die Medien in einer Abscheidekolonne einen längeren Weg nehmen müssen, um eine gute Verweilzeit und einen vorteilhaften Stoffaustausch zu gewährleisten. Diesem Umstand wird bei der Korrektur auf reale Gegebenheiten Rechnung getragen.

### **Hold-Up unter Loading Point**

Unter dem Loading Point wird der Hold-Up folgendermaßen berechnet:

$$h_{L,<S} = \left( 12 \frac{1}{g} \frac{\eta_L}{\rho_L} u_L a^2 \right)^{1/3} \quad \text{Gl. 6-28}$$

Alle in der Berechnung vorkommenden Parameter sind bereits in der Kalkulation des Loading und Flooding Points erklärt.

### **Hold-Up Loading Point**

Der Hold-Up direkt am Loading Point kann mit Gl. 6-29 berechnet werden.

$$h_{L,S} = \left( 12 \frac{1}{g} \frac{\eta_L}{\rho_L} u_L a^2 \right)^{1/3} \left( \frac{a_h}{a} \right)^{2/3} \quad \text{Gl. 6-29}$$

Der Term  $(a_h/a)$  ist abhängig von der berechneten Reynolds Zahl in der Kolonne für die Flüssigkeit, da die hydraulische spezifische Oberfläche der Packung ( $a_h$  berücksichtigt die Verringerung der Packungsoberfläche aufgrund des Flüssigkeitsfilms, der sich darauf bildet) bei geringeren Reynolds Zahlen weniger stark zunimmt als bei höheren. Daher gibt es für zwei Bereiche unterschiedliche Berechnungen.

$$Re_L = \frac{u_L \rho_L}{a \eta_L} \left| \begin{array}{l} < 5 \\ \geq 5 \end{array} \right. \left( \frac{a_h}{a} \right) = C_{h,Tab} \left( \frac{u_L \rho_L}{a \eta_L} \right)^{0,15} \left( \frac{u_L^2 a}{g} \right)^{0,1} \quad Gl. 6-30$$

$$\left( \frac{a_h}{a} \right) = 0,85 * C_{h,Tab} \left( \frac{u_L \rho_L}{a \eta_L} \right)^{0,25} \left( \frac{u_L^2 a}{g} \right)^{0,1}$$

### Hold-Up zwischen Loading Point und Flooding Point

Der Hold-Up im Bereich zwischen dem Loading und dem Flooding Point wird mit Gl. 6-31 berechnet. Dabei ist anzumerken, dass vorerst der  $h_{L,S}$  bestimmt werden muss, der in Gl. 6-29 angegeben ist.

$$h_L = h_{L,S} + (h_{L,Fl} - h_{L,S}) \left( \frac{v_G}{v_{G,Fl}} \right)^{13} \quad Gl. 6-31$$

$v_{G,Fl}$  kann Gl. 6-24 entnommen werden,  $v_G$  stellt die spezifische Gasgeschwindigkeit dar (siehe folgende Gleichung):

$$v_G = \frac{\frac{\dot{G}_{as,m}}{3600}}{\frac{(d_{Kol} * SF)^2 * \pi}{4}} \quad Gl. 6-32$$

Auch hier sind wieder alle Parameter bereits in den vorigen Gleichungen beschrieben.

### Hold-Up Flooding Point

Der Hold-Up am Flooding Point sollte eigentlich der einer gefüllten Kolonne sein, trotzdem gibt das Modell nach Billet hier eine empirische Korrelation an, welche in Abhängigkeit des Hold-Ups am Staupunkt aufgestellt ist.

$$h_{L,FL} = 2,2 * h_{L,S} \left( \frac{\eta_L \rho_W}{\eta_W \rho_L} \right)^{0,05} \quad Gl. 6-33$$

## Druckverlust

Da nun der Hold-Up in allen möglichen auftretenden Bereichen berechnet werden kann, ist der nächste Schritt die Kalkulation des Druckverlustes der Kolonne.

### **Berieselte Kolonne**

Die folgenden Gleichungen dienen der Berechnung bei einer berieselten Kolonne.

$$\frac{\Delta p_{wet}}{H} = \psi_L \frac{a}{(\varepsilon - h_L)^3} \frac{FF^2}{2} \frac{1}{W} \quad \text{Gl. 6-34}$$

Der Druckverlust wird in Relation zur Gesamtpackungshöhe berechnet, d.h. die Einheit beträgt Pa/m. Der Kenntnisstand der Gesamthöhe H (in m) ergibt dann durch Multiplikation den Gesamtdruckverlust der Kolonne. Der Parameter  $h_L$  ist der zuvor berechnete Hold-Up für den betrachteten Bereich.  $a$ ,  $\varepsilon$  und der F-Faktor FF sind schon aus vorigen Berechnungen bekannt. Der Wandfaktor W (Gl. 6-39) sowie der Widerstandsbeiwert  $\psi_L$  (Gl. 6-35) müssen noch bestimmt werden.

$$\psi_L = C_{P,0,Tab} \left( \frac{64}{Re_G} + \frac{1,8}{Re_G^{0,08}} \right) \left( \frac{\varepsilon - h_L}{\varepsilon} \right)^{1,5} \left( \frac{h_L}{h_{L,S}} \right)^{0,3} \exp^{C1 \sqrt{Fr_L}} \quad \text{Gl. 6-35}$$

Der Faktor  $C_{P,0,Tab}$  ist wieder ein packungsspezifischer tabellierter Parameter, welcher entsprechenden Datenbanken oder Literaturstellen entnommen werden kann.  $h_L$  und  $h_{L,S}$  sind bereits berechnet, und auch  $\varepsilon$  ist bereits bekannt. Die Berechnung der Faktoren C1, der Froude Nummer  $Fr_L$  und der Reynoldszahl  $Re_G$  erfolgt mithilfe der folgenden Formeln.

$$C1 = \frac{13300}{a^{3/2}} \quad \text{Gl. 6-36}$$

$$Fr_L = \frac{u_L^2 a}{g} \quad \text{Gl. 6-37}$$

$$Re_G = \frac{u_G d_P}{(1 - \varepsilon) \nu_G} W \quad \text{Gl. 6-38}$$

Die zur Berechnung der Reynoldszahl notwendigen Größen W und  $d_P$  werden folgendermaßen berechnet.

$$\frac{1}{W} = 1 + \frac{2}{3} \frac{1}{1 - \varepsilon} \frac{d_P}{d_{Kol}} \quad \text{Gl. 6-39}$$

$$d_p = 6 \frac{1 - \varepsilon}{a} \quad \text{Gl. 6-40}$$

### Unberieselte Kolonne

Für den Sonderfall der unberieselten Kolonne wird Gl. 6-41 verwendet.

$$\frac{\Delta p_{dry}}{H} = \psi_0 \frac{a}{\varepsilon^3} \frac{FF^2}{2} \frac{1}{W} \quad \text{Gl. 6-41}$$

Die Berechnung des Widerstandsbeiwerts kann laut folgender Gleichung berechnet werden:

$$\psi_0 = C_{P,0,Tab} \left( \frac{64}{Re_G} + \frac{1,8}{Re_G^{0,08}} \right) \quad \text{Gl. 6-42}$$

### Capacity Factor

Der dimensionslose Capacity Factor dient als Maß für die in der Packung erreichte Kapazität. Bei den meisten Packungen stellt ein Capacity Factor um 0,8 den Staupunkt dar, bei 1 flutet die Kolonne. Da die Auslegung einer Kolonne so durchgeführt wird, dass der Betriebspunkt sich möglichst nahe unter dem Staupunkt befindet, ist die Kenntnis der Kapazitätsfaktoren für das Design essentiell. Manche Packungshersteller geben für ihre Produkte auch Auslegungskriterien in Form des Capacity Factors für einen speziellen Anwendungsfall vor. Die Berechnung ist sehr einfach, nachdem die notwendigen Parameter bereits ermittelt sind.

$$Cf = \frac{V_G}{V_{G,Fl}} \quad \text{Gl. 6-43}$$

### 6.3.2 Sprühwäscher

Auch für den Sprühwäscher werden die hydraulischen Parameter berechnet. Da es hierfür keine allgemein gültigen Modelle gibt, wird auf das firmeninterne ANDRITZ Knowhow zurückgegriffen und auf intern durchgeführte Forschung verwiesen, wobei die Publikation von Horn (Horn, 2001) als Beispiel dienen soll.

Im Gegensatz zur Packungskolonnen wird beim Sprühwäscher im Eingabesheet kein Schaumfaktor abgefragt, sondern der Sauterdurchmesser der Tropfen und der Wandwasseranteil. Bei den nachfolgenden Berechnungen wird eine monodisperse Verteilung der Tropfen angenommen, d.h. der angegebene Sauterdurchmesser stellt im Modell den Durchmesser aller Tropfen dar. Je kleiner der Durchmesser des Wäschers ist, desto höher ist naturgemäß auch sein Wandwasseranteil. Bei der Versuchsanlage in Leoben wurde dieser Faktor mittels der Apparatur laut Abbildung 6-2 bestimmt.

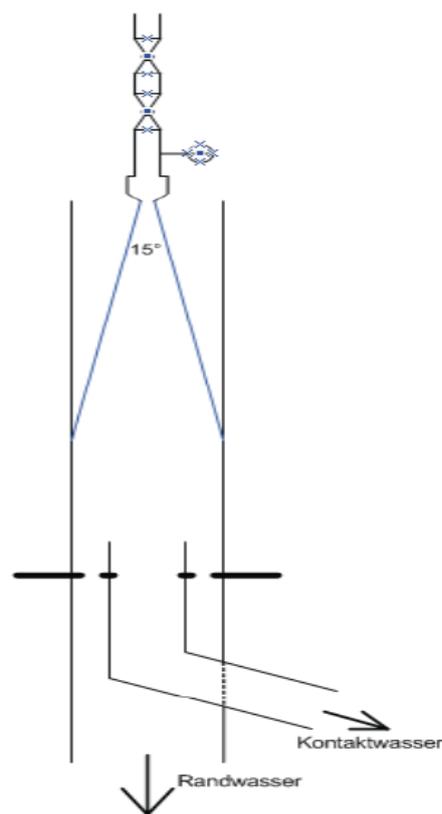


Abbildung 6-2: Apparatur zur Wandwasserbestimmung (Quelle: Fellner, 2014)

Die Versuche ergaben einen Wandwasseranteil von 30 %. Dieser Faktor ist allerdings von vielen Parametern abhängig, die von Fall zu Fall unterschiedlich sind: Wäscherdurchmesser, Sprühwinkel, Abstand Düse-Wand, Stoffeigenschaften der Medien und Gasgeschwindigkeit. Aus diesem Grund wird bei industriellen Wäschern der Wandwasseranteil mittels CFD Simulation berechnet. Auch der Backsplash (Redispergieren des Wandwassers durch Tropfenimpuls) des Absorptionsmediums kann auf diese Weise ermittelt werden. Trotzdem zeigt dieser simple Versuch, welche Werte das Wandwasser annehmen kann. Dieser Anteil steht dann der Absorption

nicht mehr zur Verfügung und muss in der Auslegung eines Sprühwäschers berücksichtigt werden.

Der Sauterdurchmesser ist vom verwendeten Düsentyp, den Stoffeigenschaften des Mediums und dem Düsenvordruck abhängig. In diesem Modell wird aufgrund der Einfachheit keine Tropfengrößenverteilung angenommen. Ebenso wird für die Tropfen der Einfachheit halber eine Kugelform vorausgesetzt.

Bevor die hydraulischen Parameter des Wäschers berechnet werden, werden im Modell einige allgemein gültige Faktoren bestimmt (Achtung: es werden die gleichen Parameterbezeichnungen wie bei der Packungskolonne verwendet):

$$v_G = \frac{\frac{G\dot{a}s_{in}}{3600}}{\frac{d_{Kol}^2 * \pi}{4}} \quad Gl. 6-44$$

Wie bereits in Gl. 6-32 wird die Gasgeschwindigkeit im Wäscher  $v_G$  in m/s berechnet. Der Wäscherdurchmesser  $d_{Kol}$  und der Gasvolumenstrom  $G\dot{a}s_{in}$  sind im Eingabesheet des Sprühwäschers einzugeben.

### Rieselfilm

Mit dem vorgegebenen Wandwasseranteil kann der Rieselfilm der Wand berechnet werden. Nach Kraume (Kraume, 2012) wird zunächst die Reynoldszahl laut Gl. 6-45 berechnet.

$$Re_{WW} = \frac{\frac{\dot{V}_{WW}}{3600}}{d_{Kol} * \pi} / \nu_L \quad Gl. 6-45$$

Der zur Verfügung stehende Wandwasseranteil wird mittels Gl. 6-46 ermittelt.

$$\dot{V}_{WW} = \frac{LG * G\dot{a}s_{in}}{1000} * \frac{WW}{100} \quad Gl. 6-46$$

Als nächstes kann die Schichtdicke des Rieselfilms berechnet werden. Im Fall der laminaren bzw. pseudolaminaren Strömung ( $Re < 400$ ) wird Gl. 6-47, bei turbulenter Strömung ( $Re \geq 400$ ) Gl. 6-48 angewendet.

$$SD_{WW,lam} = \left( \frac{3 * \nu_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} * Re_{WW}^{\frac{1}{3}} \quad Gl. 6-47$$

$$SD_{WW,turb} = 0,302 \left( \frac{3 * v_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} * Re_{WW}^{\frac{8}{15}} \quad Gl. 6-48$$

Die Schichtdicke  $SD_{WW,i}$  wird in der Einheit m ausgegeben. Durch die Kenntnis der Schichtdicke kann die Filmoberfläche ermittelt werden.

$$d_{new} = d_{Kol} - 2 * SD_{WW,i} \quad Gl. 6-49$$

$$A_{WW} = d_{new} * \pi * H_{Spray} \quad Gl. 6-50$$

$A_{WW}$  ist die Rieselfilmoberfläche in  $m^2$ ,  $H_{Spray}$  die Sprühhöhe, welche im Eingabesheet vorgegeben wird.

### Hold-Up

Als nächstes wird die Flüssigkeitsmenge, welche nicht an der Wäscherwand gebunden ist laut Gl. 6-51 berechnet:

$$\dot{V}_{Spray} = \frac{LG * \dot{G}a_{s_{in}}}{1000} * \left( 1 - \frac{WW}{100} \right) \quad Gl. 6-51$$

$\dot{V}_{Spray}$  ist der berechnete Waschmittelvolumenstrom in  $m^3/h$ , LG stellt das eingegebene L/G Verhältnis (in  $l/m^3$ ) dar und WW den Wandwasseranteil (in %).

Da nun die Gesamtmenge der an der Absorption teilnehmenden Tropfen bekannt ist, kann der Hold-Up im Wäscher berechnet werden. Zunächst müssen allerdings die Tropfengeschwindigkeit und damit die Verweilzeit der Flüssigkeit bestimmt werden. Das erfolgt mittels Berechnung der Relativgeschwindigkeit zwischen herabfallenden Tropfen und aufsteigendem Gas. Die Berechnung leitet sich aus dem Kräftegleichgewicht zwischen Gewichtskraft  $F_g$ , Auftriebskraft  $F_{auf}$ , Widerstandskraft  $F_w$  und Trägheitskraft  $F_t$  nach folgender Gleichung ab:

$$F_g - F_{auf} - F_w = F_t \quad Gl. 6-52$$

$$F_g = m_{Tr}g = V_{Tr}\rho_Lg \quad Gl. 6-53$$

Die Gewichtskraft ist eine Funktion der Masse des Tropfens und der Erdbeschleunigung.

$$F_{auf} = m_Gg = V_{Tr}\rho_Gg \quad Gl. 6-54$$

Die Auftriebskraft ergibt sich durch die vom Tropfen verdrängte Masse des Gases.

$$F_w = \psi \frac{\rho_G}{2} Q_{Tr} v_{rel}^2 \quad \text{Gl. 6-55}$$

Die Widerstandskraft ist abhängig von der Relativgeschwindigkeit  $v_{rel}$  (siehe Gl. 6-58), dem Widerstandsbeiwert  $\psi$  und  $Q_{Tr}$ , der Querschnittsfläche des umströmten Tropfens. Der Widerstandsbeiwert ist prinzipiell abhängig von der Reynoldszahl, da aber davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei diesem System um ein turbulentes Regime handelt ( $Re > 500$ ), kann  $\psi$  mit dem Wert 0,44 eingesetzt werden. Bei niedrigen Reynoldszahlen werden folgende Werte verwendet:  $Re \leq 0,5$ :  $\psi = 24/Re$ ;  $0,5 < Re \leq 500$ :  $\psi = 18,5/Re^{0,6}$  (Vauck, 1988). Die Reynoldszahl kann nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$Re = \frac{d_{32}}{1000} * \frac{v_{rel}}{\nu_G} \quad \text{Gl. 6-56}$$

$\nu_{Gas}$  ist die kinematische Viskosität des Gases in  $m^2/s$  und  $v_{rel}$  die Relativgeschwindigkeit, welche erst später in Abhängigkeit des Widerstandsbeiwerts  $\psi$  berechnet wird. Hier wird ersichtlich, dass eine iterative Berechnung erfolgen muss, wenn das Sprühregime nicht turbulent ist, was in einem Sprühwäscher normalerweise nicht vorkommt.

$$F_t = 0 \quad \text{Gl. 6-57}$$

Da die Tropfengeschwindigkeit als konstant angenommen wird, nimmt die Trägheitskraft den Wert 0 an.

Durch Gleichsetzen und Umformen von Gl. 6-52 ergibt sich Gl. 6-58, mit welcher die Relativgeschwindigkeit berechnet werden kann.

$$v_{rel} = \sqrt{\frac{4g \frac{d_{32}}{1000} \rho_L}{3\psi \rho_G}} \quad \text{Gl. 6-58}$$

Nun lässt sich die Tropfengeschwindigkeit berechnen:

$$v_{Tr} = v_{rel} - v_g \quad \text{Gl. 6-59}$$

Die Tropfengeschwindigkeit in Relation zur Wäscherhöhe, welche im Eingabesheet vorgegeben wird, ergibt die Verweilzeit eines Tropfens  $\tau_{Tr}$  im Wäscher.

$$\tau_{Tr} = \frac{H_{Spray}}{v_{Tr}} \quad \text{Gl. 6-60}$$

Der Anteil des Waschmediums im Wäscher bezogen auf das Wäschervolumen wird in Gl. 6-61 berechnet.

$$h_L = \frac{\dot{V}_{Spray}}{3600} * \tau_{Tr} \quad \text{Gl. 6-61}$$

In diesem Fall ist der Hold-Up  $h_L$  als Absolutmenge in  $m^3$  ausgegeben. Die Umrechnung auf  $m^3/m^3$  erfolgt durch Dividieren durch das Wäschervolumen. Die Ermittlung der absoluten Menge ist auch notwendig für die Bestimmung der Tropfenanzahl bzw. der gesamten Austauschoberfläche, welche in den nächsten Gleichungen berechnet werden. Hier ist nochmals anzumerken (wie eingangs erwähnt), dass durch die Annahme einer monodispersen Verteilung die Tropfenanzahl sowie die berechnete Austauschoberfläche nur Rechenwerte darstellen, da den Berechnungen keine Tropfengrößenverteilungen zu Grunde gelegt sind.

$$anz_{Tr,all} = \frac{h_L}{\frac{\left(\frac{d_{32}}{1000}\right)^3 * \pi}{6}} \quad \text{Gl. 6-62}$$

$anz_{Tr,all}$  stellt die Anzahl aller sich im Wäscher befindlichen Tropfen dar.

$$a_{Tr,all} = anz_{Tr,all} * \left(\frac{d_{32}}{1000}\right)^2 * \pi \quad \text{Gl. 6-63}$$

$a_{tr,all}$  gibt die berechnete Austauschoberfläche der Tropfen in  $m^2$  im Wäscher an.

### Druckverlust

Um den Druckverlust des Wäschers zu berechnen, wird das Modell von Michalski (Michalski, 1997) angewendet. In der zitierten Publikation wird das aerodynamische Verhalten von Gleich- und Gegenstromsprühwäschern berechnet. In der vorliegenden Arbeit beschränkt sich die Betrachtung allerdings nur auf den vorliegenden Fall eines Sprühwäschers, welcher im Gegenstrom betrieben wird.

Für die Anwendbarkeit des Modells müssen vorerst folgende Annahmen definiert werden:

- Die Tropfen bewegen sich nur senkrecht nach unten.
- Die Gasgeschwindigkeit ist über die gesamte Absorptionshöhe konstant.
- Das Tropfenregime ist monodispers.
- Es gibt keine Tropfen-Tropfen oder Tropfen-Wand Interaktion.

Weiters besitzt das Modell eine Gültigkeit im turbulenten Bereich ( $400 < Re < 2500$ ), bei Tropfengröße größer 0,4 mm, bei Wäscherhöhen über 1 m und Gasgeschwindigkeiten von 0 – 12 m/s. Diese Modellgrenzen entsprechen den Parametern, welche heutzutage normalerweise bei großen Sprühwäschern im Entschwefelungsbereich angewendet werden. Doch auch bei einem Sprühwäscher im großtechnischen Bereich für CO<sub>2</sub> Abscheidung sind diese Größenordnungen passend.

Der Druckverlust in einem Wäscher kann über die Bestimmung der Euler Zahl berechnet werden:

$$\Delta p = Eu * \rho_G v_{Tr,max} \quad Gl. 6-64$$

Die Maximalgeschwindigkeit des Tropfens  $v_{Tr,max}$  wird nach Gl. 6-65 berechnet.

$$v_{Tr,max} = \frac{Ar^{0,5} v_G}{0,636 \frac{d_{32}}{1000}} \quad Gl. 6-65$$

Die notwendige Archimedes Zahl Ar wird folgendermaßen bestimmt:

$$Ar = \frac{\left(\frac{d_{32}}{1000}\right)^3 (\rho_L - \rho_G)g}{v_G^2 \rho_G} \quad Gl. 6-66$$

Die Bestimmung der Euler Zahl Eu wird nach Gl. 6-67 berechnet.

$$Eu = 0,405 \left(\frac{u_{Spray}}{v_G}\right) Re_G \left[ \frac{1}{1,273 * Ar^{0,5} \rho_G} \left\{ \frac{3 - \frac{1 - U_D}{1 + U_D}}{1 + \frac{1 - U_D}{1 + U_D}} + \frac{3 - \frac{1 - U_D}{1 + U_D} \exp^{-2\Theta}}{1 + \frac{1 - U_D}{1 + U_D} \exp^{-2\Theta}} \right\} + Fo \right] \quad Gl. 6-67$$

Die Parameter  $u$  (Berieselungsdichte),  $Re_G$  (Reynolds Zahl),  $U_D$  (dimensionslose Tropfengeschwindigkeit an der Düse im Verhältnis zum Gas),  $\Theta$  und  $Fo$  (Fourier Zahl) müssen für die Bestimmung der Euler Zahl vorerst bestimmt werden. In den folgenden Gleichungen sind diese Berechnungsschritte gezeigt.

$$u_{Spray} = \frac{\dot{V}_{Spray}}{\frac{d_{Kol}^2 * \pi}{4}} \quad Gl. 6-68$$

Die Berieselungsdichte (Liquid Load) des Wäschers ist das Volumen des Waschmediums bezogen auf den Querschnitt des Wäschers. Hier wird die Waschmittelmenge zur Berechnung herangezogen, welche sich in Tropfenform befindet. Die Einheit der Berieselungsdichte  $u_L$  ist  $m^3/m^2s$ .

$$Re_G = \frac{v_G \frac{d_{32}}{1000}}{v_G} \quad \text{Gl. 6-69}$$

$$U_D = 0,636 \frac{v_{Tr,D} - v_G \left( \frac{d_{32}}{1000} \right)}{Ar^{0,5} v_G} \quad \text{Gl. 6-70}$$

$v_{Tr,D}$  ist ein beliebig annehmbarer Wert für die Anfangsgeschwindigkeit des Tropfens, wenn er aus der Düse strömt. Wie in der Publikation von Michalski gezeigt wird, hat die Anfangstropfengeschwindigkeit nur einen geringen Einfluss auf die Druckverlustberechnung.

$$\Theta = 0,636 Ar^{0,5} \frac{\rho_G}{\rho_L} Fo \quad \text{Gl. 6-71}$$

Die Fourier Zahl  $Fo$  wird nach Gl. 6-72 berechnet.

$$Fo = \frac{v_G \tau_{Tr}}{\left( \frac{d_{32}}{1000} \right)^2} \quad \text{Gl. 6-72}$$

Die Berechnung der Verweilzeit des Tropfens  $\tau_{Tr}$  wird in Gl. 6-60 gezeigt.

Durch den Vergleich der in diesem Modell erhaltenen Ergebnisse und der Ergebnisse des semiempirischen Modells der ANDRITZ AG (siehe Kapitel 8.2.2) ergibt sich ein Korrekturterm, welcher die erhaltenen Resultate stark verbessert. Abbildung 6-3 zeigt den soeben erwähnten Vergleich.

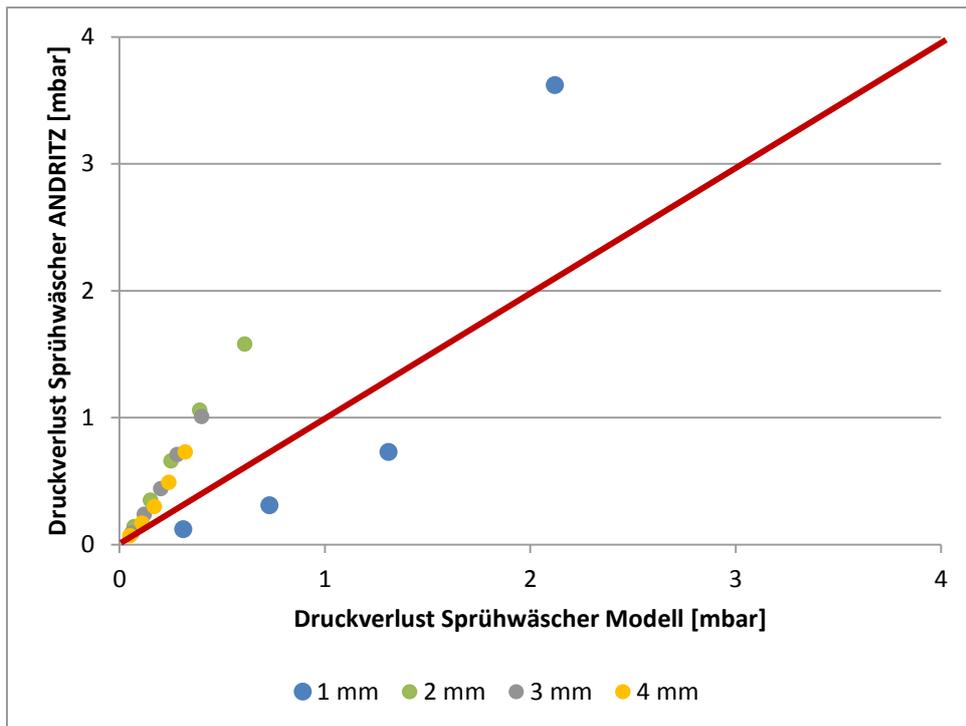


Abbildung 6-3: Validierung Sprühwäscher Druckverlust

Aufgetragen ist der berechnete Druckverlust des Modells von Michalski und des semiempirischen ANDRITZ Auslegungstools für unterschiedliche Gasgeschwindigkeiten (ist in Kapitel 8.2.2 genauer erklärt) und Tropfengrößen. Das L/G Verhältnis wird für alle Punkte konstant gehalten. Wie zu erkennen ist, weisen die Werte deutliche Unterschiede auf, welche mit der Erweiterung des Modells mithilfe des folgenden Korrekturterm minimiert werden können:

$$\Delta p_{mod,korr} = 2,75 * \Delta p_{mod} - 0,085 \quad \text{Gl. 6-73}$$

Die Ergebnisse dieser Modellanpassung werden im Kapitel 8.2.2 gezeigt.

## 7 Ergebnisse

In diesem Kapitel wird das fertige Modell betrachtet, sowie die Ergebnisse mit gemessenen Daten abgeglichen. Die empirischen Daten werden den Versuchen an den beiden Testanlagen am Kraftwerk Dürnrohr (Packungswäscher) und im Technikum der Montanuniversität Leoben (Sprühwäscher) entnommen.

### 7.1 Modellaufbau

Der Modellaufbau ist in Abbildung 7-1 gezeigt.

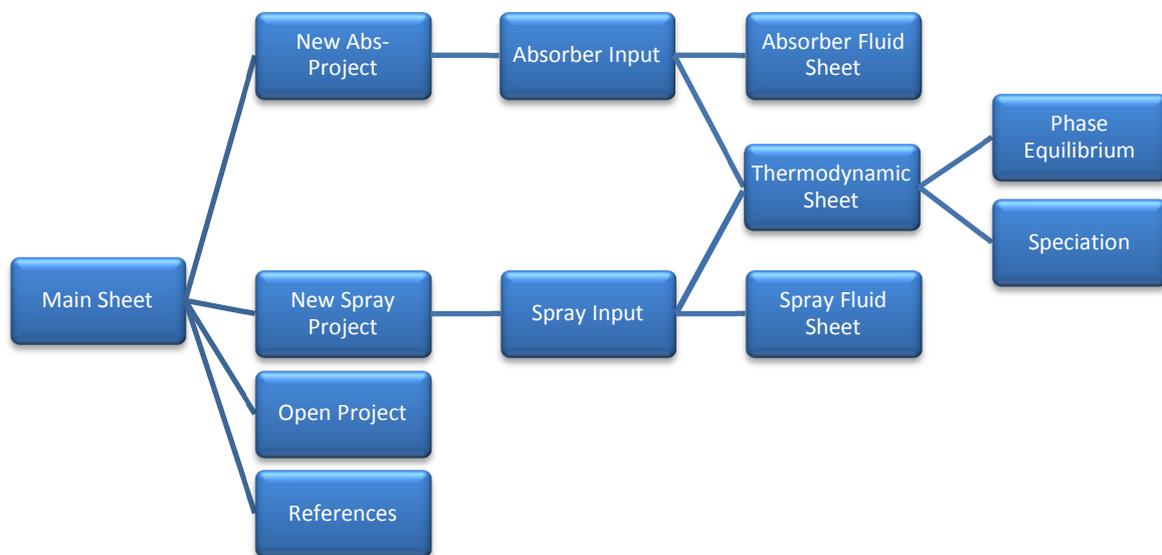


Abbildung 7-1: Modellaufbau

Die Strukturierung des Modells folgt einer logischen Vorgangsweise. Zuerst wird ausgewählt, welche Art von Wäscher (Packungsabsorber oder Sprühwäscher) untersucht werden soll. Anschließend kommt der Benutzer zu den jeweiligen Eingabesheets, welche sich in Aufbau und Inhalt ähneln. In diesen Eingabesheets sind bereits die Werte der untersuchten Versuchsanlagen eingetragen, die Parameter können aber beliebig variiert werden. Von beiden Eingabesheets gelangt man zu einem separaten „Thermodynamic“ Bereich, in welchem die berechneten wesentlichen Stoffdaten der Gas- und der Flüssigphase ausgegeben werden. Ausgehend vom „Thermodynamic“ Sheet sind zwei weitere Tools erreichbar, in welchen zum einen die Gleichgewichtskurven und zum anderen die Spezieszusammensetzung kalkuliert werden können. Die beiden „Fluid“ Sheets geben die Ergebnisse der hydraulischen Berechnung der Abscheideapparate wider. Die einzelnen Sheets werden im nachfolgenden Kapitel genauer erläutert.

## 7.2 *Benutzeroberfläche Modell*

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Ein- und Ausgabefenster des Modells vorgestellt und erklärt.

### 7.2.1 Main Sheet

In einem ersten GUI (Graphical User Interface) wird ausgewählt, welche Berechnung durchgeführt werden soll. Zur Auswahl stehen Abs- (Packungs- oder Füllkörperkolonnen) oder Spray-Projekte (Sprühwäscher).

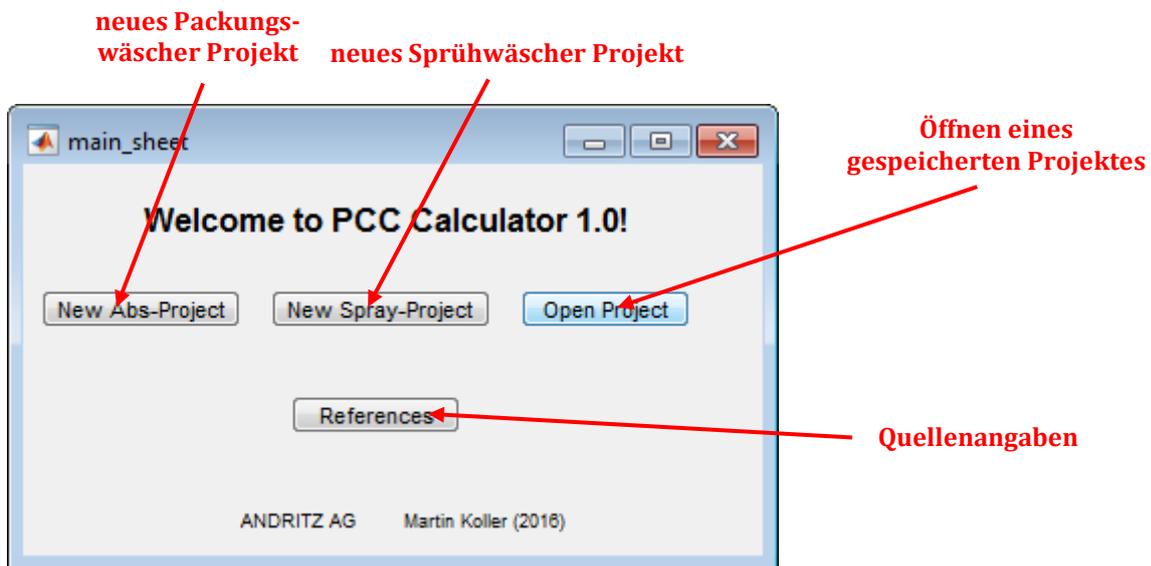


Abbildung 7-2: GUI „Main Sheet“

## 7.2.2 Absorber Input Sheet

Bei Auswahl eines neuen Abs-Projektes öffnet sich das dementsprechende Eingabesheet (Abbildung 7-3). Eingaben können nur in den weißen Feldern erfolgen, die grauen Felder sind entweder unveränderbare Vorgaben (z.B.: Normdruck) oder berechnete Werte (z.B.: Betriebskubikmeter).

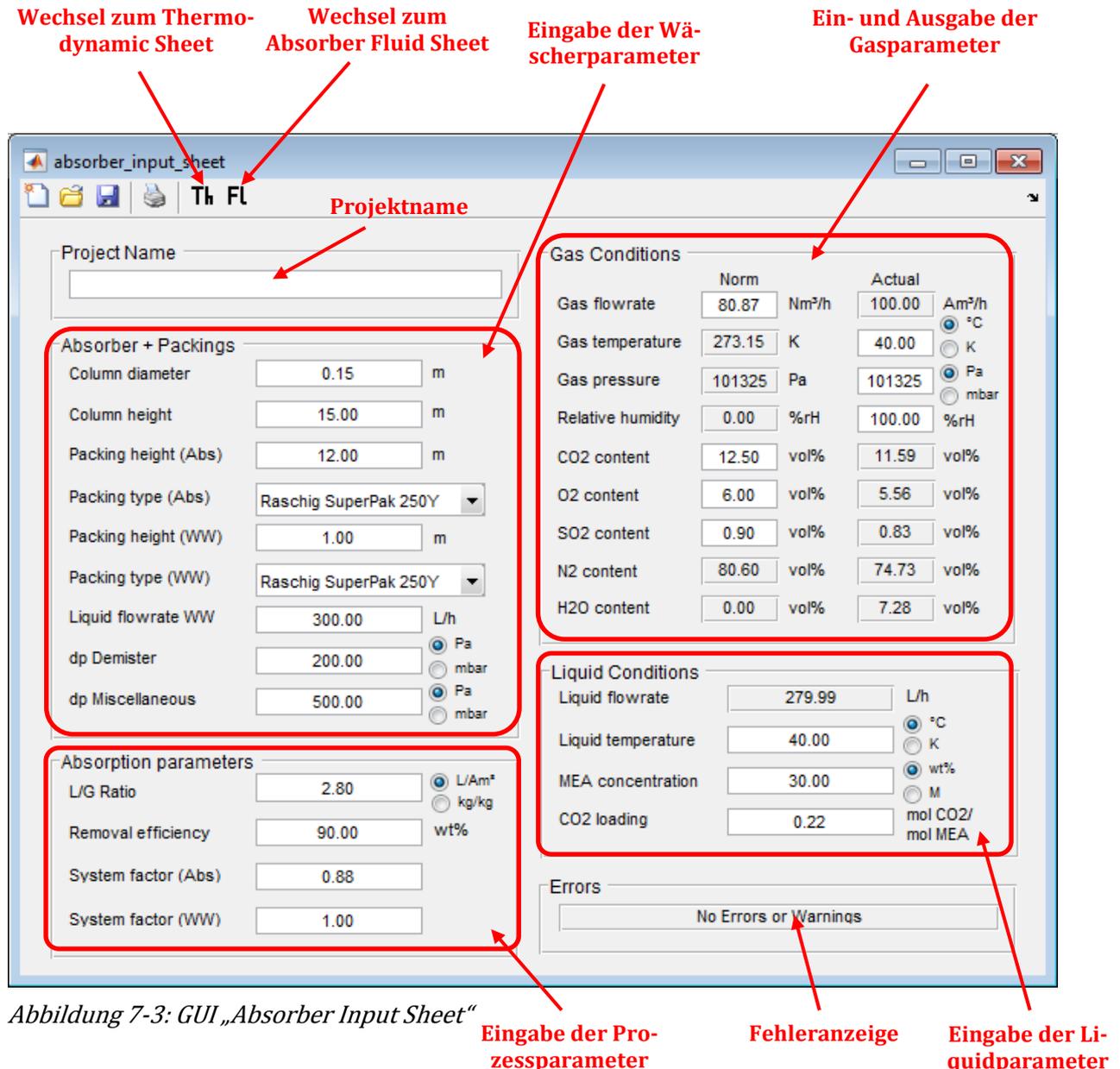


Abbildung 7-3: GUI „Absorber Input Sheet“

Im Eingabesheet werden nun die vorherrschenden Parameter eingegeben. Systemgrenzen gibt es hier keine, allerdings sollten die Werte möglichst realitätsnah sein, um gute Ergebnisse zu erhalten (z.B.: Ein Kolonnendurchmesser von 100 m ist rechnerisch zwar abbildbar, in der Wirklichkeit aber nicht realisierbar.). Die voreingestellten Werte entsprechen der CO<sub>2</sub> Abscheideanlage in Dürnröhr (CO<sub>2</sub>SEPPL, siehe Kapitel 4.2)

Im Bereich „Absorber + Packings“ können die geometrischen Werte für die Absorptionsstufe (Abs) und die Wasserwäsche (WW) eingegeben werden. Bei beiden Kolonnenabschnitten ist

eine Auswahl mehrerer Packungen oder Füllkörper möglich, welche laufend erweitert wird. Momentan (Stand Jänner 2017) stehen folgende Typen zur Verfügung:

- Raschig SuperPak 250Y
- Raschig SuperPak 200X
- Raschig Pak 250HC
- Raschig Super-Ring
- Sulzer MellaPak 250Y
- Sulzer MellaPak 252Y
- GemPack A2T-304
- Impulse packing 250
- Montz packing B1-200
- Montz packing B2-300
- Montz Pak 750
- IMTP 50

Die Erweiterung der Packungsalternativen kann im Modell sehr einfach durchgeführt werden. Allerdings werden dafür die Packungsparameter nach dem Billet und Schultes Modell benötigt (siehe Kapitel 6.3.1). Zusätzlich können in diesem Bereich die Druckverluste eines Tropfenabscheiders („dp Demister“) oder anderer Einbauten („dp Miscellaneous“) eingegeben werden.

Im Bereich „Absorption parameters“ werden Prozessparameter eingegeben, wie L/G Verhältnis oder die Systemfaktoren der Packungs- oder Füllkörperstufen. Die gewünschte Abscheidung kann auch eingegeben werden. Dieser Faktor hat Einfluss auf den Gasvolumenstrom in der WW Stufe.

Im Bereich „Gas Conditions“ wird der Gasvolumenstrom eingegeben, sowie dessen Zusammensetzung und Gasparameter. Die Eingaben werden unmittelbar in die entsprechenden Werte im Norm- bzw. Betriebszustand umgerechnet.

Im Bereich „Liquid Conditions“ erfolgt die Ausgabe des Lösungsmittelstroms in Abhängigkeit des Gasvolumenstroms und dem L/G Verhältnis. Außerdem werden hier die Temperatur der Flüssigkeit, sowie deren Zusammensetzung (MEA Konzentration und CO<sub>2</sub> Beladung) eingegeben.

## 7.2.3 Absorber Fluid Sheet

Im „Absorber Fluid Sheet“ werden die Ergebnisse der hydraulischen Berechnung der Packungs- oder Füllkörperkolonne gezeigt (siehe Abbildung 7-4).

**Zusammenfassung Eingabewerte**

**Ergebnisse WW Stufe**

**Ergebnisse Abs Stufe**

**Gesamter Druckverlust**

Input		
Column Geometry		
Column diameter	0.15	m
Column height	15.00	m
Packings Parameters		
Packing (WW)	Raschio SuperPak	
Packing height (WW)	1.00	m
Packing (Abs)	Raschio SuperPak	
Packing height (Abs)	12.00	m
Volume Flows		
Gas inlet	100.00	m <sup>3</sup> /h
Liquid inlet (WW)	300.00	L/h
Liquid inlet (Abs)	279.99	L/h
Miscellaneous		
dp Miscellaneous	5.00	mbar
dp Demister	2.00	mbar
System factor (Abs)	0.88	
System factor (WW)	1.00	

**Packed Absorber**

Results		
WW Parameters		
F-Factor	1.49	Pa <sup>0.5</sup>
Loading point	2.40	Pa <sup>0.5</sup>
Flooding point	3.48	Pa <sup>0.5</sup>
dp Packing	0.69	mbar
dp Packing/m	0.69	mbar/m
Hold-Up	4.43	%
Liquid Load	16.98	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Capacity factor	42.80	%
Abs Parameters		
F-Factor	2.15	Pa <sup>0.5</sup>
Loading point	2.55	Pa <sup>0.5</sup>
Flooding point	3.50	Pa <sup>0.5</sup>
dp Packing	17.55	mbar
dp Packing/m	1.46	mbar/m
Hold-Up	5.95	%
Liquid Load	20.46	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h
Capacity factor	61.45	%
Miscellaneous		
Pressure Drop	25.24	mbar

Abbildung 7-4: GUI „Absorber Fluid Sheet“

Im linken „Input“ Bereich sind die Eingabeparameter nochmals zusammengefasst, um einen guten Überblick über die Ergebnisse in Abhängigkeit der Inputdaten zu erhalten.

Der Bereich „Results“ ist in die Unterkategorien „WW Parameters“ und „Abs Parameters“ unterteilt. In beiden Abschnitten werden die berechneten Ergebnisse der hydraulischen Kalkulation, welche für die Charakterisierung des Kolonnendesigns wichtig sind, dargestellt. Die Berechnung dieser Werte ist in Kapitel 6.3.1 genau beschrieben. Es fällt auf, dass sich der F-Faktor bei den beiden Packungsstufen unterscheidet. Das liegt daran, dass die im „Absorber Input Sheet“ vorgegebene CO<sub>2</sub> Abscheiderate den Gasvolumenstrom reduziert. Auch die unterschiedlichen Druckverhältnisse aufgrund des Druckverlustes der Packung sind für die Berechnung des Gasvolumenstroms ausschlaggebend. Außerdem sind normalerweise für beide Bereiche unterschiedli-

che Systemfaktoren vorgegeben. Der Gesamtdruckverlust, bestehend aus den errechneten Druckverlusten der Packungsabschnitte und den manuell eingegeben Druckverlusten der Kollonneneinbauten, wird unter dem Bereich „Miscellaneous“ ausgegeben.

## 7.2.4 Spray Input Sheet

Das „Spray Input Sheet“ ist ähnlich aufgebaut wie das „Absorber Input Sheet“. Es öffnet sich, wenn im „Main Sheet“ (Kapitel 7.2.1) der Button „New Spray-Project“ ausgewählt wird.

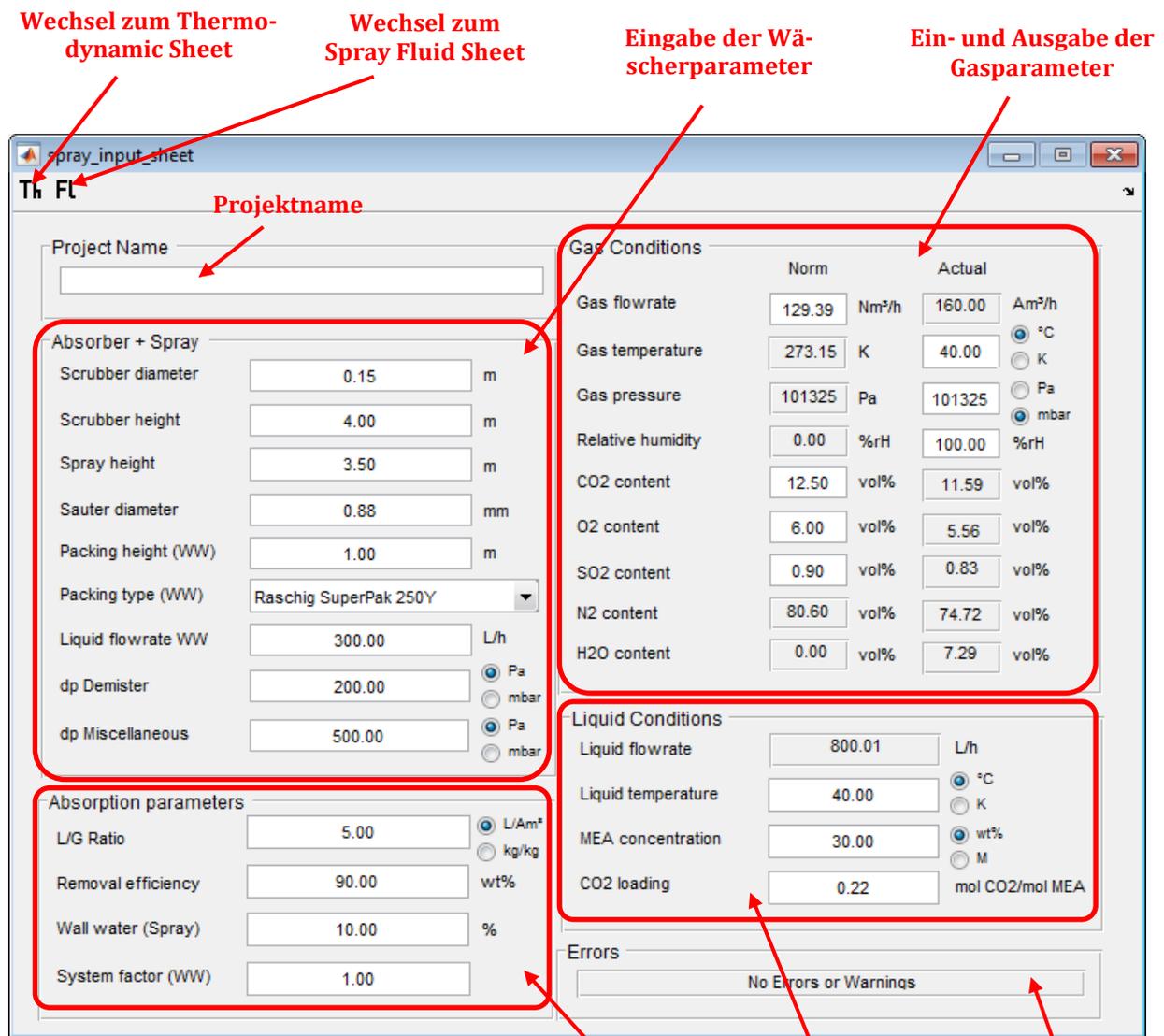


Abbildung 7-5: GUI „Spray Input Sheet“

**Eingabe der Prozessparameter**

**Eingabe der Liquidparameter**

**Fehleranzeige**

Die Bereiche „Gas Conditions“ und „Liquid Conditions“ auf der rechten Seite des Sheets haben die gleichen Eingabemöglichkeiten wie bereits in Kapitel 7.2.2 beschrieben. Auch der Bereich „Absorption Parameters“ weist nur ein anderes Inputfeld auf. Es ist hier möglich, einen Wandwasseranteil für den Sprühwäscherbereich vorzugeben. Dieser Faktor ist eingangs im Kapitel 7.2.2 erklärt.

Im Abschnitt „Absorber + Spray“ können, wie bereits von Kapitel 7.2.2 bekannt, die Parameter für die Packungseinheit (Wasserwäsche WW) eingegeben werden. Beim Sprühwäscherteil wird unterschieden zwischen „Scrubber height“ und „Spray height“, wobei letzteres nur den besprühten Teil der Kolonne und „Scrubber height“ zusätzlich den Abstand zur Wasserwäsche angibt. Mit „Scrubber height“ ist also nicht der gesamte Wäscher gemeint, sondern die Wäscherhöhe abzüglich der Waschwasserstufe.

Es muss hier erwähnt werden, dass nur ein Aufgabepunkt des Absorptionsmediums möglich ist, d.h. im Gegensatz zu realen Sprühwäscherkolonnen wird der gesamte Mediumstrom über eine Sprühebene zugegeben. In einer verbesserten Version des Modells könnte man hier mehrere Sprühebeneen vorsehen.

Ein weiterer Faktor, welcher hier eingegeben werden muss ist der Sauterdurchmesser  $d_{32}$ . Ein Tropfengrößenspektrum kann nicht eingegeben werden.

## 7.2.5 Spray Fluid Sheet

Das „Spray Fluid Sheet“ zeigt die Ergebnisse der hydraulischen Berechnung auf Basis „Spray Input Sheet“ an und ist ähnlich dem „Absorber Fluid Sheet“ aufgebaut.

The screenshot shows the 'spray\_fluid\_sheet' window with the following sections:

- Input (Zusammenfassung Eingabewerte):**
  - Column Geometry: Scrubber diameter 0.15 m, Scrubber height 4.00 m
  - Absorber Parameters: Packing (WW) Raschig SuperPak 250Y, Packing height 1.00 m, Spray height 3.50 m, Sauter diameter 0.88 mm
  - Volume Flows: Gas inlet 160.00 m³/h, Liquid inlet WW 300.00 L/h, Liquid inlet Spray 592.01 L/h
  - Miscellaneous: dp Miscellaneous 5.00 mbar, dp Demister 2.00 mbar, Wall water 0.00 vol%, System factor 1.00
- Spray Scrubber:** A schematic diagram of a vertical column with a spray nozzle at the top and a liquid inlet at the bottom. The spray is shown as a series of droplets falling through the column.
- Results (Ergebnisse WW Stufe):**
  - WW Parameters: F-Factor 2.49 Pa<sup>0.5</sup>, Loading point 2.68 Pa<sup>0.5</sup>, Flooding point 3.85 Pa<sup>0.5</sup>, dp Packing 1.83 mbar, dp Packing 1.83 mbar/m, Hold-Up 4.43 %, Liquid Load 16.98 m³/m²h, Capacity factor 64.60 %
- Spray Parameters (Ergebnisse Spray Stufe):**
  - Gas velocity 2.52 m/s, Droplets area 3.04 m², Wall area 1.65 m², dp Spray 1.78 mbar, dp Spray 0.51 mbar/m, Hold-Up 0.720 %, Liquid Load 33.50 m³/m²h
- Miscellaneous (Gesamter Druckverlust):**
  - Pressure Drop 7.00 mbar

Abbildung 7-6: GUI „Spray Fluid Sheet“

Ergebnisse  
Spray Stufe

Gesamter  
Druckverlust

Auf der linken Seite befindet sich der „Input“ Bereich, in dem die Eingabewerte nochmals zusammengefasst werden.

Der Bereich „Results“ ist in die WW- und die Spray-Stufe aufgeteilt. Die Ergebnisse der Packungsstufe können im Abschnitt „WW Parameters“ abgelesen werden. Im Abschnitt „Spray Parameters“ werden die Ergebnisse der Berechnung des Sprühwäschers ausgegeben. Die Berechnung der Parameter ist Kapitel 6.3.1 beschrieben.

Am Schluss wird unter „Miscellaneous“ der Gesamtdruckverlust der WW und der Spray Stufe inklusive der eingegeben individuellen Druckverluste angezeigt.

## 7.2.6 Thermodynamic Sheet

Das Ausgabeblatt „Thermodynamic Sheet“ fasst die berechneten Stoffdaten zusammen. Wie in Abbildung 7-7 gezeigt, ist das „Thermodynamic Sheet“ vom beiden Input Sheets erreichbar.

The screenshot shows a window titled 'td\_sheet' with three main data panels and two buttons at the bottom.

- Gas properties (Actual):**
  - Temperature: 40.00 °C
  - Pressure: 1013.25 mbar
  - N2 content: 74.73 vol%
  - CO2 content: 11.59 vol%
  - O2 content: 5.56 vol%
  - SO2 content: 0.83 vol%
  - H2O content: 7.28 vol%
  - Molar weight: 28.77 g/mol
  - Density: 1.12 kg/m<sup>3</sup>
  - dyn. Viskosity: 17.57 μPa s
  - kin. Viskosity: 15.69 mm<sup>2</sup>/s
  - th. Conductivity: 24.70 mW/m
  - Flowrate (volume): 100.00 Am<sup>3</sup>/h
  - Flowrate (weight): 111.96 kg/h
  - Flowrate (molar): 3.89 kmol/h
- Gas properties (Norm):**
  - Temperature: 0.00 °C
  - Pressure: 1013.25 mbar
  - N2 content: 80.60 vol%
  - CO2 content: 12.50 vol%
  - O2 content: 6.00 vol%
  - SO2 content: 0.90 vol%
  - H2O content: 0.00 vol%
  - Molar weight: 29.62 g/mol
  - Density: 1.32 kg/m<sup>3</sup>
  - dyn. Viskosity: 16.17 μPa s
  - kin. Viskosity: 12.23 mm<sup>2</sup>/s
  - th. Conductivity: 22.41 mW/m
  - Flowrate (volume): 80.87 Am<sup>3</sup>/h
  - Flowrate (weight): 106.86 kg/h
  - Flowrate (molar): 3.61 kmol/h
- Liquid properties:**
  - Temperature: 40.00 °C
  - MEA concentration: 30.00 wt%
  - MEA concentration: 4.91 M
  - MEA concentration: 7.02 m
  - CO2 loading: 0.22 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA
  - Molar weight: 23.36 g/mol
  - Density: 1045.38 kg/m<sup>3</sup>
  - dyn. Viskosity: 1.99 mPa s
  - kin. Viskosity: 1.90 mm<sup>2</sup>/s
  - Surface tension: 60.81 mN/m
  - Heat capacity cp: 3.55 kJ/kg K
  - Flowrate (volume): 279.99 m<sup>3</sup>/h
  - Flowrate (weight): 292.70 kg/h
  - Flowrate (molar): 12.53 kmol/h

Buttons at the bottom: "Phase Equilibrium" and "Speciation".

Abbildung 7-7: GUI „Thermodynamic Sheet“

Wechsel zum Phase Equilibrium Sheet

Wechsel zum Speciation Sheet

Die Berechnung der Stoffdaten für den Gaszustand wird in Kapitel 6.1.1 beschrieben. Es werden Temperatur, Druck, Zusammensetzung, molare Masse, Dichte, Viskosität, thermische Leitfähigkeit und der Volumen-, Massen- bzw. Molenstrom angegeben.

Die Ermittlung der Stoffparameter der Flüssigphase ist ebenfalls bereits in einem der vorigen Kapitel ausführlich beschrieben (siehe Kapitel 6.1.2). Es werden Temperatur, MEA Konzentration in unterschiedlichen Einheiten, die CO<sub>2</sub> Beladung, molare Masse, Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Wärmekapazität und der Volumen-, Massen- und Molenstrom dargestellt. Zusätzlich gibt es die Möglichkeit vom „Thermodynamic Sheet“ in die beiden Unterbereiche „Phase Equilibrium“ und „Speciation“ zu wechseln.

### Phase Equilibrium Sheet

Im „Phase Equilibrium Sheet“ werden Gleichgewichtskurven berechnet und angezeigt.

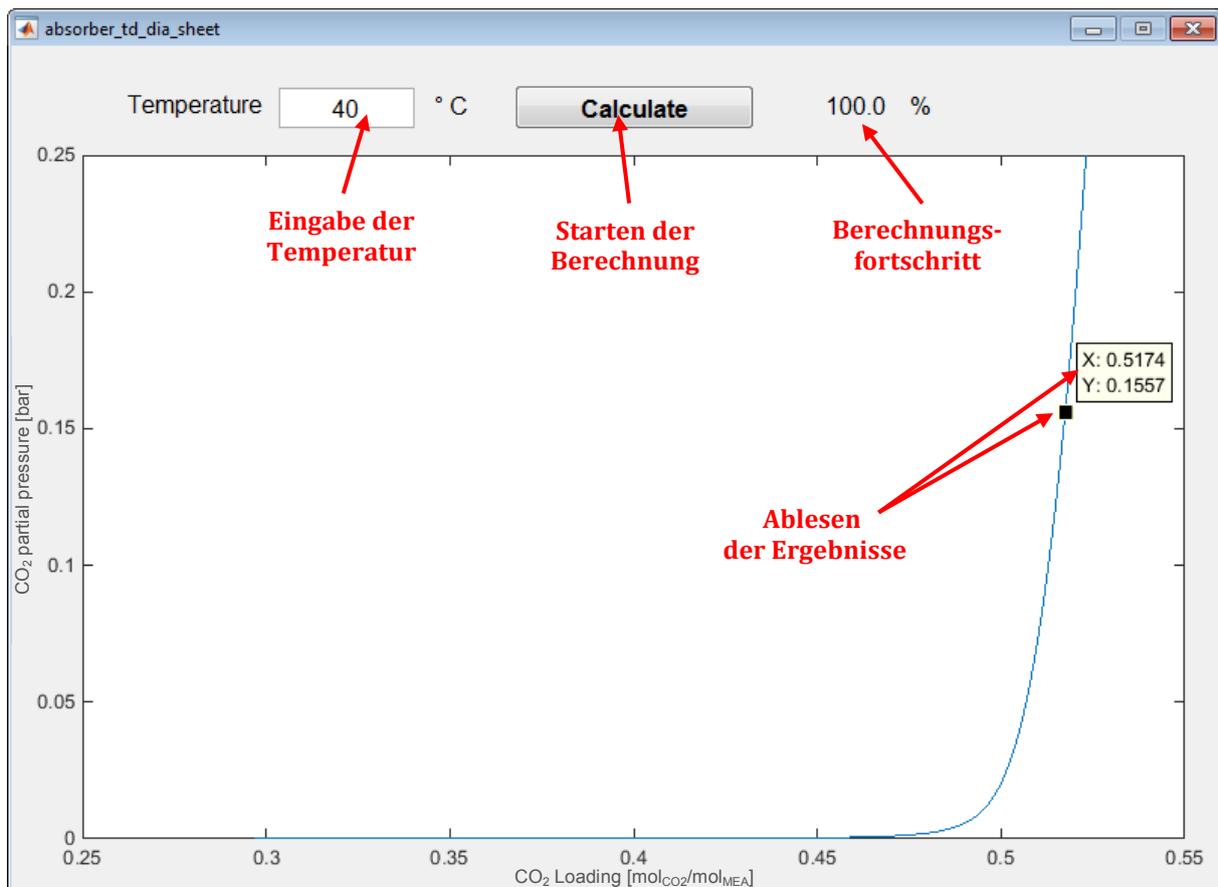


Abbildung 7-8: GUI „Phase Equilibrium Sheet“

In diesem zusätzlichen Berechnungsblatt werden die Eingabeparameter der Flüssigphase herangezogen, um die Gleichgewichtskurve in Abhängigkeit der Temperatur (Modellgrenzen 10 – 99 °C) anzuzeigen. Die Temperatur, welche hier eingegeben wird, ist unabhängig von der bereits im Input Sheet eingetragenen. Die Berechnung startet mit dem Drücken des „Calculate“ Buttons, der Fortschritt wird in Prozent angezeigt.

Die Ergebnisse können durch Drücken der linken Maustaste direkt vom Graphen abgelesen werden, wobei die X-Werte die Beladung in mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub> und die Y-Werte den CO<sub>2</sub> Partialdruck angeben. Auf diese Weise kann die maximal erreichbare Beladung bei einer vorgegebenen Temperatur und dem dazugehörigen Partialdruck ermittelt werden.

Die Berechnung erfolgt mittels Kenntnis des Henry Koeffizienten und der Gleichgewichtskonstanten (beschrieben in Kapitel 6.2). Durch Aufstellen und numerisches Lösen eines Gleichungssystems mit 8 Gleichungen (5 Gleichgewichtsreaktionen, Henrygleichung, MEA Massenerhaltung und Elektrolytgleichgewicht) kann der Partialdruck für jede CO<sub>2</sub> Beladung berechnet werden. Das Problem bei numerischen Lösungsmethoden ist das Wählen der passenden Startwerte. Mittlerweile bietet Matlab<sup>®</sup> mehrere Werkzeuge an, dieses Problem zu vermeiden. Zu Beginn dieser Modellerstellung waren diese Alternativen noch nicht zugänglich, daher mussten mittels Versuchen die passenden Startwerte für das abzubildende Spektrum gefunden werden. Mittlerweile kann diese mühsame Arbeit mit der „Global Optimization Toolbox“ von Matlab<sup>®</sup> vermieden werden.

### Speciation Sheet

Das „Speciation Sheet“ ist ebenfalls ein Zusatztool, wobei hier die Spezieszusammensetzung in der Flüssigphase berechnet werden kann.

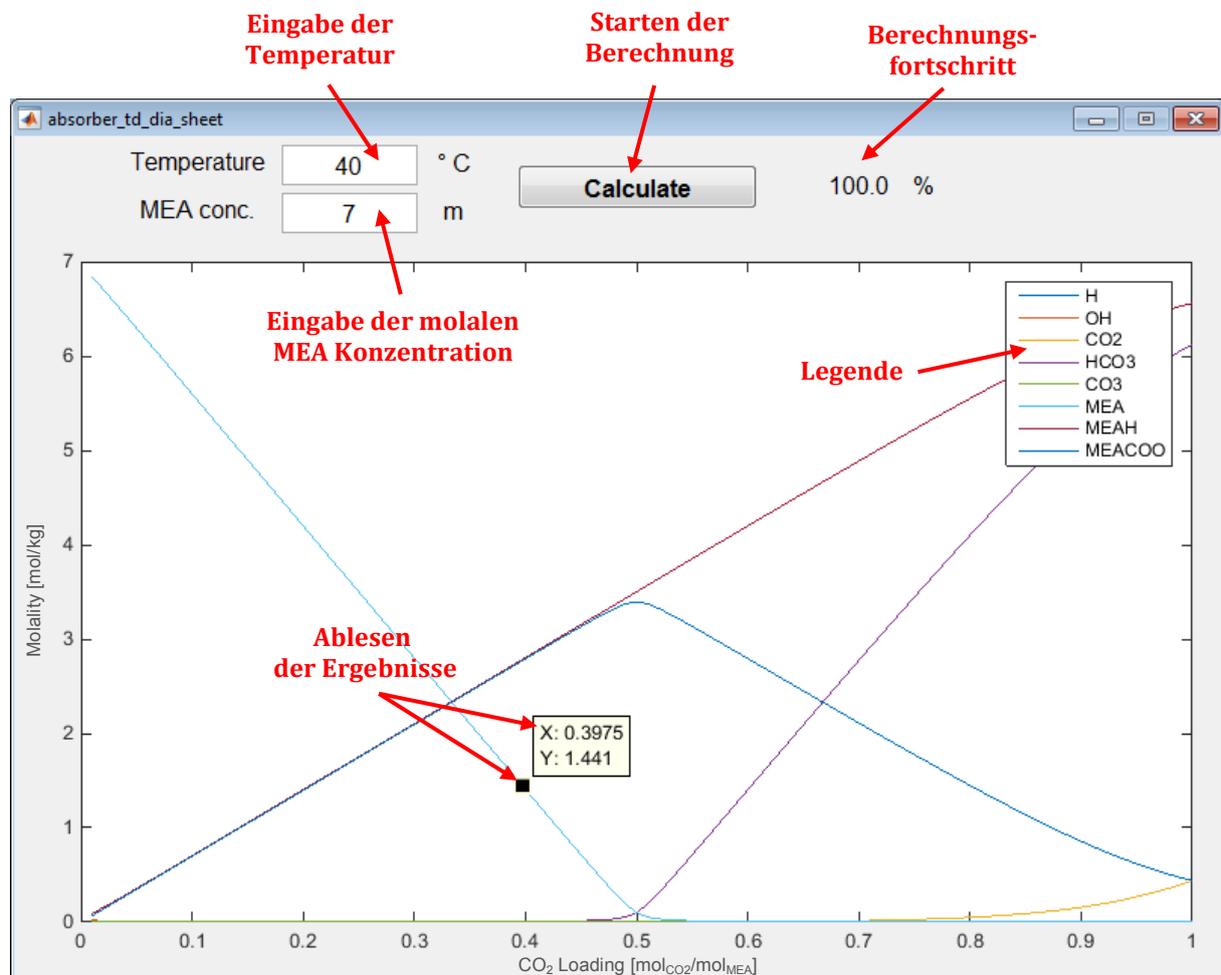


Abbildung 7-9: GUI „Speciation Sheet“

In diesem Berechnungsblatt können die Temperatur und die molale MEA Konzentration unabhängig von bereits eingegeben Input Daten angegeben werden. Mit einem Druck auf den „Calculate“ Button startet die Berechnung, der Fortschritt wird wieder in Prozent angegeben.

Das Ergebnis der Berechnung ist die Zusammensetzung aller an der CO<sub>2</sub> Abscheidung beteiligten Spezies in der Flüssigphase. Es wird der gesamte theoretische Beladungsbereich angezeigt. Für die Betrachtung einer CO<sub>2</sub> Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen mag diese Darstellung bis zu diesen hohen Beladungen nicht relevant sein, allerdings bei sehr hohen Gasdrücken und CO<sub>2</sub> Konzentrationen kommt eine Beladung in diesem Bereich durchaus vor. Allerdings ist aus dem Diagramm gut ersichtlich, dass ab einer Beladung von ca. 0,55 mol<sub>CO2</sub>/mol<sub>MEA</sub> der Anteil der HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Ionen zunimmt, und damit die Wasserphase für die CO<sub>2</sub> Aufnahme verantwortlich wird. Das ist aber, wie bereits erwähnt, nur bei hohen Partialdrücken in diesem Ausmaß möglich.

## 8 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, welche in den verschiedenen Bereichen des Modells generiert werden, mit realen Messdaten oder Literaturwerten verglichen, um die Eignung des Modells zu zeigen.

Zuerst werden die beiden chemischen Berechnungen (Gleichgewichtskurve und Spezieszusammensetzung) gezeigt, danach die hydraulische Validierung.

### 8.1 Validierung der chemischen Berechnungen

Die Validierung der Gleichgewichtskurve und der Spezieszusammensetzung wird in beiden Fällen bei einer Temperatur von 40 °C gezeigt. Dieser Wert wird gewählt, da hier eine breite Datenbasis in der Literatur vorhanden ist, und der Abscheideprozess meist bei dieser Temperatur durchgeführt wird, zumindest in Bezug auf die Eintrittsparameter der Gas- und Flüssigphase.

#### 8.1.1 Gleichgewichtskurve

Die Validierung der berechneten Gleichgewichtskurve ist Abbildung 8-1 zu entnehmen.

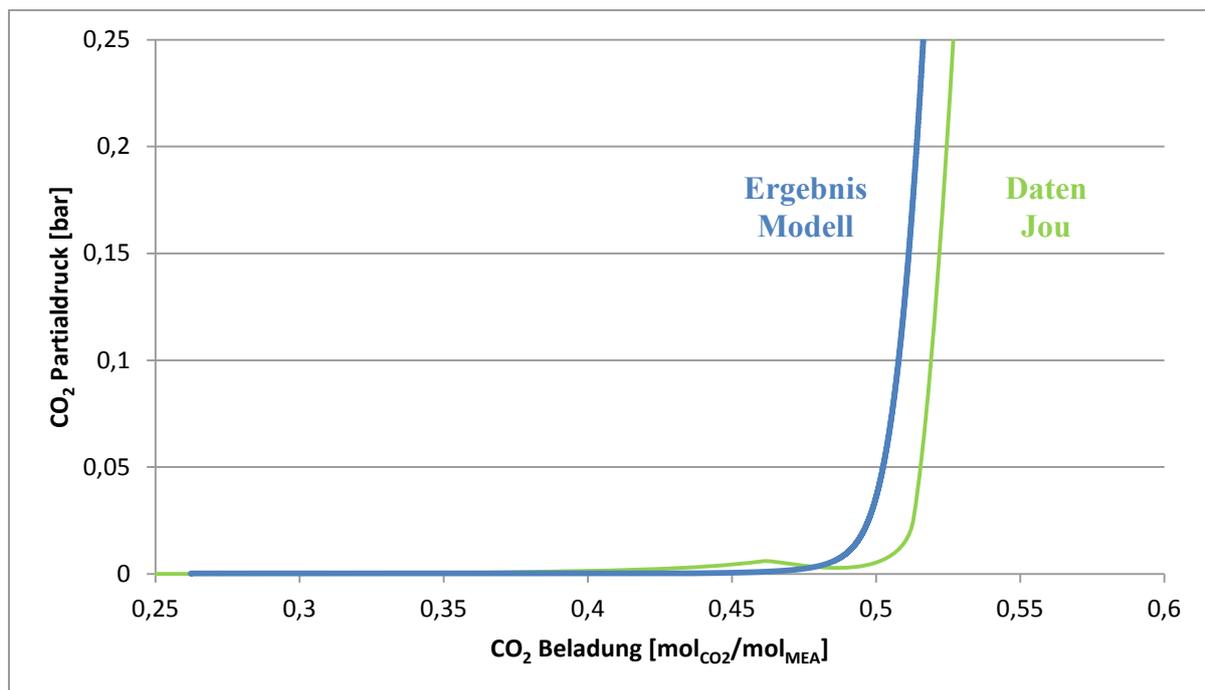


Abbildung 8-1: Validierung Gleichgewichtskurve (40 °C)

Die experimentellen Daten wurden der Literatur entnommen (Jou et al., 1995). Das Gleichgewichtsmodell (vgl. Kapitel 6.2.2) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten, und kann im betrachteten Bereich für die Berechnung der Gleichgewichtskurve eingesetzt werden.

Die gute Übereinstimmung ohne die Notwendigkeit der Berücksichtigung von nichtidealem Verhalten, welche über die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten durchgeführt werden könnte, beruht auf der Auswahl der Gleichgewichtskonstanten. Die verwendeten Gleichgewichtskonstanten stellen bereits eine sehr gute Annäherung an die realen Gegebenheiten dar. Dadurch zeigt sich in der Gleichgewichtskurve ein ähnlicher Verlauf. Bei höheren Ionenstärken dürften die Nichtidealitäten stärker zum Tragen zu kommen, diese Bereiche befinden sich aber außerhalb der hier betrachteten Grenzen (20 – 40 wt% MEA;  $\alpha \leq 0,6 \text{ mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{MEA}}$ ).

### 8.1.2 Spezieszusammensetzung

Hier wird die berechnete Spezieszusammensetzung mit NMR-Daten aus der Literatur (Jakobsen et al., 2005) verglichen und in Abbildung 8-2 dargestellt.

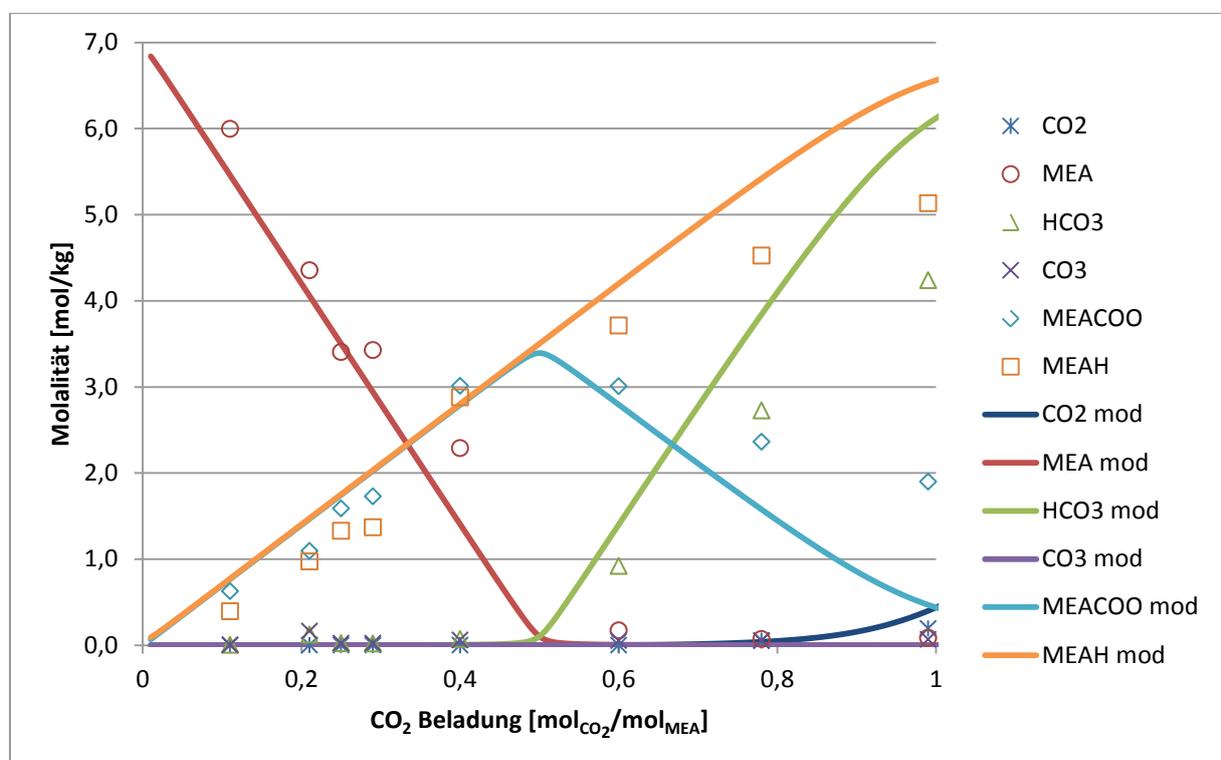


Abbildung 8-2: Validierung Spezieszusammensetzung (40 °C)

Wie gut zu erkennen ist, bildet das Modell in den niedrigen bis mittleren CO<sub>2</sub> Beladungen die Spezieszusammensetzung gut ab. Bei höheren Beladungen (ab 0,6 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>) weichen die berechneten von den gemessenen Werten allerdings deutlich ab. Vermutlich hat die höhere Ionenstärke einen signifikanten Einfluss auf die Werte. Ein geeignetes Aktivitätskoeffizientenmodell (z.B.: UNIQUAC, e-NRTL) könnte hier diese Abweichung korrigieren. Allerdings ist in dem für die Abscheidung interessantem Bereich (bis 0,55 mol<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MEA</sub>) das Modell ausreichend.

## 8.2 Validierung der hydraulischen Berechnungen

In diesem Kapitel findet die Validierung der hydraulischen Berechnung statt, welche mittels Vergleich des berechneten und gemessenen Druckverlustes in den Wäschern dargestellt wird.

### 8.2.1 Packungswäscher

Die Validierung erfolgt mit den Versuchsdaten der letzten Versuchsreihe, welche beim CO<sub>2</sub>SEPPL mit 30 %iger MEA durchgeführt worden ist (Rabensteiner, 2016). Es wird die Variation des Eintritts-Gasvolumenstroms bei gleichbleibendem L/G Verhältnis und Eintrittstemperaturen gezeigt.

Verglichen wird nur der Druckverlust über die Packung, der Gaseinlass und etwaige Einbauten werden nicht berücksichtigt. Diese Werte werden im Modell auch nicht berechnet, sondern eingegeben (siehe Kapitel 7.2.2). In der Versuchsanlage ist ein genaues Erfassen des Druckverlustes ausschließlich der Packung ebenfalls möglich.

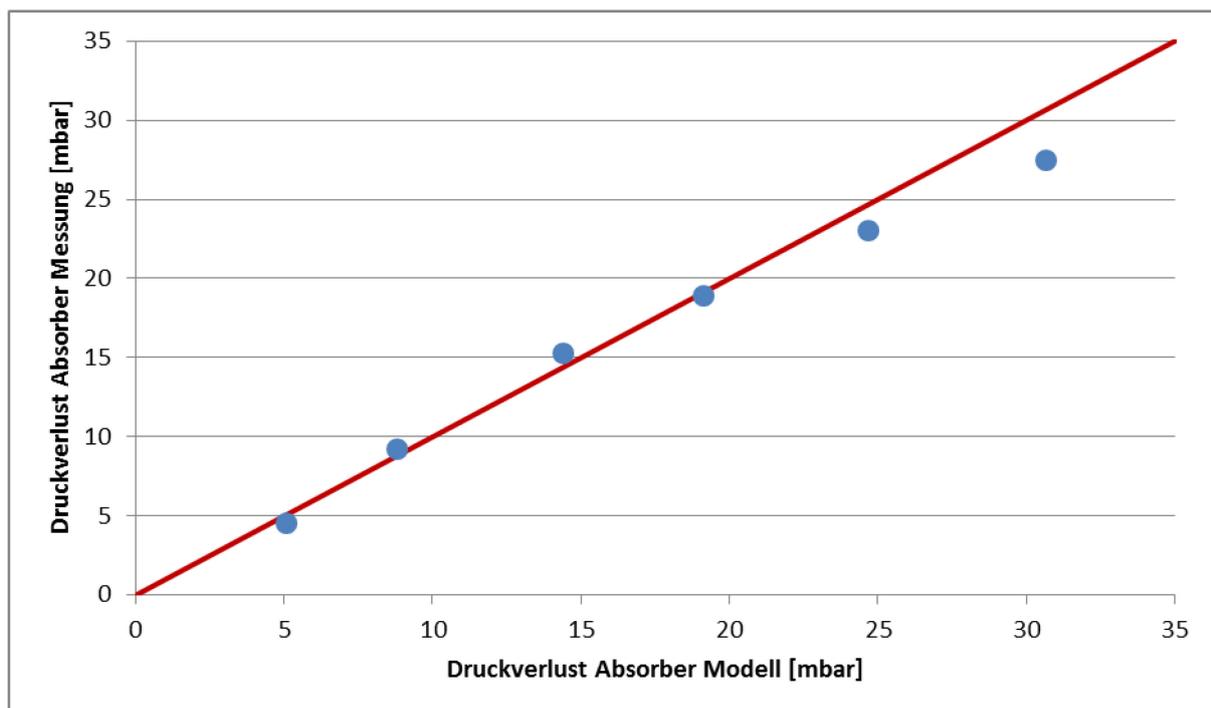


Abbildung 8-3: Validierung Packungswäscher Druckverlust

Obwohl mit dem hier verwendeten hydraulischen Modell (siehe Kapitel 6.3.1) der Temperaturverlauf im Wäscher nicht abgebildet wird, welcher aufgrund der Erhöhung des Gasvolumenstroms im oberen Bereich der Kolonne zu einem Anstieg des Druckverlustes führt, kann dennoch mit einer ausreichenden Genauigkeit der Gesamtdruckverlust dargestellt werden. Eventuell kompensieren sich aber konkurrierende Vorkommnisse im oberen Teil der Kolonne (ca. 10 % des Gases bereits abgeschieden; geringere Viskosität der Flüssigkeit im warmen Bereich des Wäschers, dadurch dünnere Schichtdicke und höherer Lückengrad in der Packung; Ver-

dampfung des Wassers aufgrund des höheren Wasserdampfpartialdruckes: 40 → 75 °C; ...). Diese sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren können nur mit einer vollständigen Simulation des hydraulischen, physikalischen und chemischen Verhaltens des Abscheidevorgangs dargestellt werden.

Aber, wie bereits erwähnt, und wie in Abbildung 8-3 gut erkennbar, stellt die einfache und grobe Berechnung, wie in diesem Modell angewandt eine gute Näherung an das reale Verhalten dar. Bei höheren Gasgeschwindigkeiten, die einen Gesamtdruckverlust von über 25 mbar in 12 m Packung verursachen, wird das Modell offensichtlich immer ungenauer. Das kann daran liegen, dass sich die eben erwähnten Parameter bei höheren F-Faktoren unterschiedlich stark auswirken. Allerdings werden Kolonnen normalerweise ohnehin nicht bei diesen Gasdurchsätzen gefahren, da der hohe Druckverlust ökonomisch nicht tragbar ist. Eine Auslegung bei 1 bis 1,5 mbar/m Packung ist daher sinnvoll, und in diesem Bereich (bis ca. 20 mbar Gesamtdruckverlust) weist das Modell eine gute Genauigkeit auf.

## 8.2.2 Sprühwäscher

Für die Validierung der hydraulischen Eigenschaften des Sprühwäschers war ursprünglich vorgesehen, die gemessenen Ergebnisse des Versuchswäschers aus Kapitel 5.2 zu verwenden. Leider wurden bei diesen Versuchen Ergebnisse erzielt, welche nicht realistisch erscheinen. Bei einer Gasgeschwindigkeit von ca. 2,5 m/s wurde bei einem L/G Verhältnis von 5,3 l/m<sup>3</sup> (3,7 l/m<sup>3</sup> wenn man einen 30 % Wandwasseranteil annimmt) ein Druckverlust von 2,7 mbar bei einer Sprühhöhe von 3,5 m gemessen. Der Sauterdurchmesser  $d_{32}$  dieser Versuchsreihen ist mit 880 µm angegeben. Normalerweise sollte sich bei solchen Vorgaben ein Druckverlust von unter 1 mbar ergeben. Ein möglicher Grund kann sein, dass die Druckmessung schlecht positioniert ist, und daher nicht nur den Druckverlust des Tropfenregimes bestimmt, sondern auch andere Beiträge zum Druckverlust miteinbezieht.

Die Firma ANDRITZ AG besitzt auf diesem Gebiet langjährige Erfahrung, und verfügt als einer der Weltmarktführer für industrielle Sprühwäscher-Abscheideanlagen über Auslegungstools, welche mithilfe zahlreicher Referenzen entwickelt wurden. Die Genauigkeit dieser Tools garantiert eine adäquate Berechnung der (in unserem Fall betrachteten) hydraulischen Eigenschaften eines Sprühwäschers. Daher werden für die Validierung des Druckverlustes die Ergebnisse der ANDRITZ Auslegungswerkzeuge herangezogen.

Wie bereits in Kapitel 6.3.2 beschrieben, erfolgt mithilfe eines Korrekturterms (siehe Gl. 6-89) die Verbesserung der Ergebnisse. Die Resultate können in Abbildung 8-4 betrachtet werden.

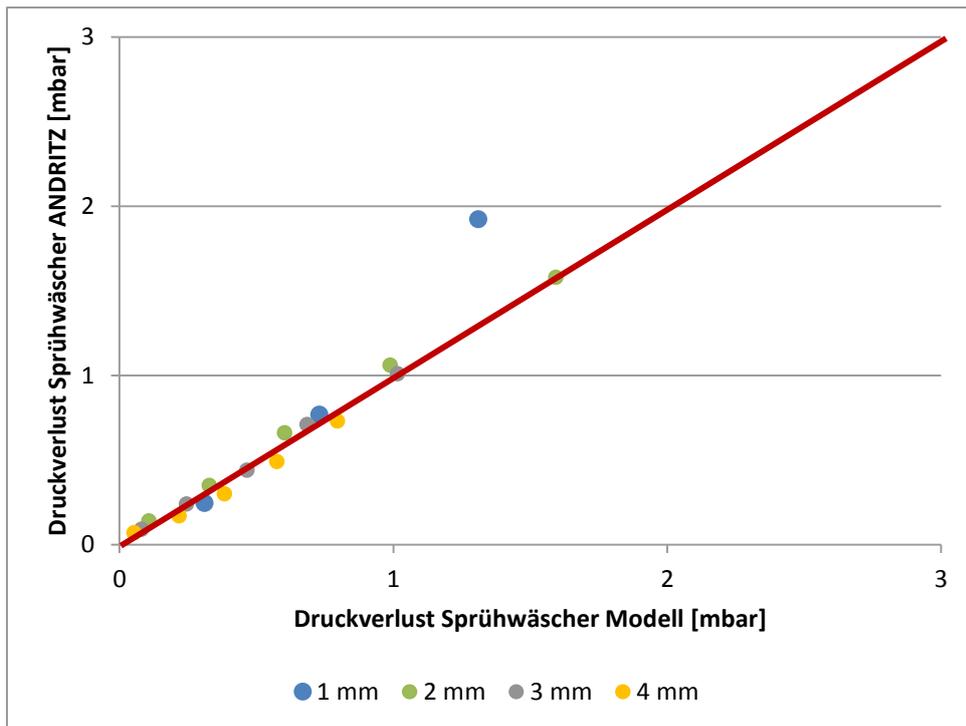


Abbildung 8-4: Validierung Sprühwäscher Druckverlust (korrigierte Werte)

Aufgetragen sind die Druckverluste bei einer Sprühhöhe von 3,5 m und einem Sauterdurchmesser  $d_{32}$  von 1 - 4 mm. Die fünf Punkte stellen unterschiedliche Gasgeschwindigkeiten von 1 bis 5 m/s (in 1 m/s Schritten) dar. Das L/G Verhältnis beträgt immer  $3,7 \text{ l/m}^3$ . Die erhaltenen Werte weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Resultaten der ANDRITZ Auslegungstools auf. Wenn die genauen Werte ( $d_{32} = 880 \text{ }\mu\text{m}$ ;  $v_{\text{Gas}} = 2,5 \text{ m/s}$ ) betrachtet werden, ergibt sich im ANDRITZ Modell ein Druckverlust von 1,2 mbar, im korrigierten Michalski Modell 1,8 mbar (im Vergleich zu den gemessenen 2,7 mbar). Allerdings muss hier erwähnt werden, dass aufgrund dieser kleinen Tropfengröße die Modelle an ihre Grenzen stoßen.

## 9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Abscheideapparate für die CO<sub>2</sub> Entfernung aus Rauchgasen dargestellt und untersucht. Es wird der konventionelle Packungswäscher, welcher bei CO<sub>2</sub> Anlagen bevorzugt eingesetzt wird, genauer getestet und die Eignung eines Sprühwäschers für diese Anwendung evaluiert. Anschließend wird für diese beiden Konzepte ein mathematisches Modell in Matlab<sup>®</sup> erstellt, welches die hydraulischen Gegebenheiten in diesen Kolonnen darstellt.

Zu diesem Zweck wird am EVN Kraftwerksstandort in Dürnrohr am dortigen Steinkohlekraftwerk ein kompletter Packungsversuchswäscher inklusive Absorptions-, Desorptions- und Kompressionsstufe aufgebaut. An der Anlage mit dem Namen CO<sub>2</sub>SEPPL (CO<sub>2</sub> SEPARation PLant) werden verschiedene Testreihen durchgeführt, wobei CO<sub>2</sub> Gehalte im Rauchgas, Gas- und Flüssigkeitstemperaturen, Gasgeschwindigkeiten, Absorptionshöhen, Abscheidegrade, L/G Verhältnisse und Desorptionsdrücke variiert werden können. Durch die hochaufgelöste Messdatenerfassung und den industrienahen Aufbau der Versuchsanlage werden realistische Ergebnisse produziert, welche sich mit derer größerer Versuchsanlagen und Prozesssimulationen weitestgehend decken. Im Gegensatz zu Laborversuchsanlagen, welche aufgrund von einschränkenden Rahmenbedingungen (z.B.: synthetisches Rauchgas, Kolonnenhöhe) oftmals nur qualitative anstatt quantitative Resultate zeigen können, wurde beim CO<sub>2</sub>SEPPL darauf Wert gelegt, diese Einschränkungen möglichst zu vermeiden (z.B.: realistische Kolonnenhöhe). Dadurch können auch Ergebnisse beobachtet werden, welche denen in Anlagen industrieller Dimension ähneln. Außerdem ist es durch die Konzeptionierung der Gesamtanlage (kleine Absorber- und Desorbersümpfe) möglich, in kurzer Zeit viele Messpunkte zu untersuchen. Das macht die Anlage auch interessant für Tests von neuen (meist teuren) Absorptionsmedien in realistischer Umgebung. Diese Versuche wurden ebenfalls an der Anlage durchgeführt, sind aber nicht Inhalt dieser Arbeit, können aber in einschlägigen Publikationen eingesehen werden. Im Laufe dieser Dissertation, wird eine 30 %ige Monoethanolaminlösung als Referenzmedium vermessen. Die Resultate sind in Kapitel 5.3 angeführt.

Um die Eignung eines Sprühwäschers für die CO<sub>2</sub> Abscheidung zu untersuchen, wird im Technikum des Instituts für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der Montanuniversität Leoben eine Versuchsanlage neu aufgebaut, welche aus einem Sprühwäscher, und einer Desorptionseinheit besteht. Das zu behandelnde Gasgemisch wird mittels Gasflaschen synthetisch hergestellt. Dadurch kann jede gewünschte Zusammensetzung untersucht werden. Aufgrund der örtlichen Gegebenheiten ist der Aufbau eines Sprühwäschers mit der für die Abscheidung notwendigen Reaktionshöhe nicht realisierbar. Daher werden die Versuche stufenweise durchgeführt, wodurch ebenfalls eine sehr gute Aussagekraft über die tatsächlich benötigte Absorptionshöhe getätigt werden kann. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.2 dargestellt. Auch für die-

se Untersuchungen wird wieder 30 %ige Monoethanolaminlösung verwendet, um eine gute Vergleichbarkeit zwischen den beiden unterschiedlichen Abscheideapparaten zu zeigen. Da es zurzeit keine vergleichbaren Sprühwäscherpilotanlagen für die Untersuchung der CO<sub>2</sub> Abscheidung gibt, ist ein Vergleichen oder Validieren der Ergebnisse mit Literaturwerten nicht möglich. Ebenso ist in den gängigen Prozesssimulationstools (z.B.: Aspen Plus<sup>®</sup>) die Berechnung von Sprühwäschern nicht implementiert. Aus diesem Grund stellen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse die ersten zu diesem Themenfeld dar, welche sich nicht nur auf Einzeltropenversuche oder theoretische Betrachtungen beziehen.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Programmierung eines mathematischen Modells, mit welchem die erhaltenen Ergebnisse abgebildet werden können. Zu diesem Zweck wird in Matlab<sup>®</sup> eine benutzerfreundliche GUI (Graphical User Interface) Umgebung erstellt, über welche der Benutzer die Betriebsdaten eingeben kann. Die Ausgabe der berechneten Werte erfolgt ebenfalls über die GUI. Es werden alle notwendigen Stoffdaten im Norm- bzw. Betriebszustand, alle hydraulischen Parameter der Abscheideapparate (z.B.: Hold-Up, Druckverlust) sowie die chemischen Eigenschaften (Gleichgewichtskurven, Spezieszusammensetzung) berechnet. Die erhaltenen Daten werden mit Literaturwerten und Versuchsdaten der beiden Testanlagen sowie anderen Simulationstools verglichen und validiert. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung, was die Aussagekraft des erstellten Modells bestätigt.

## 9.1 *Ausblick*

Die Auslegung, der Aufbau und die Vermessung der beiden Versuchsstände bieten eine sehr gute Datenbasis für die Konzipierung weiterer Anlagen. Auch die möglichst realitätsnahen Abmessungen und Versuchsbedingungen, vor allem des Packungswäschers CO<sub>2</sub>SEPPL, machen aufgrund der Rahmenbedingungen die Ergebnisse für größere Anlagen anwendbar. Auch die Untersuchung unterschiedlicher Absorptionsflüssigkeiten, und die Vielzahl von verschiedenen Sensitivitätsanalysen geben einen sehr guten Überblick über das Verhalten dieses komplexen Prozesses. Auch wenn die Fülle an in den letzten Jahren durchgeführten Versuchsreihen nicht im Fokus dieser Dissertation steht, so trägt sie doch zum besseren Verständnis der Charakteristika bei und helfen daher bei der Erstellung des mathematischen Modells.

Auch der Aufbau und die Versuche des Sprühwäschers auf der Montanuniversität Leoben bieten eine solide Datenbasis für die weitere Evaluierung des Sprühwäscherkonzepts für eine großindustrielle CO<sub>2</sub> Abscheideanlage. Speziell bei sehr großen Anlagen (> 600 MW<sub>e</sub>) stößt der Packungswäscher aufgrund seiner Dimensionen an seine Machbarkeitsgrenzen, und zwei Linien müssen gebaut werden. Wie bei allen anderen Umwelt- aber auch sonstigen Technologien ergibt sich aufgrund des Skalierfaktors ein erheblicher Investkostenvorteil beim Einsatz eines Sprühwäschers im Vergleich zu einer Packungskolonne. In den nächsten Jahren sollen mehrere CO<sub>2</sub> Abscheideanlagen in Betrieb gehen, das bedeutet, dass in absehbarer Zeit auch sehr große in-

dustrielle CO<sub>2</sub> Quellen dekarbonisiert werden könnten. Hier könnte dann das Sprühwäscherkonzept seine Vorteile ausspielen, und eine kostengünstigere Variante verglichen mit konventionellen Packungskolonnen bieten. Allerdings existieren für CO<sub>2</sub> Sprühwäscher noch sehr wenig Erfahrung im größeren Pilotanlagenbereich, was eine Untersuchung dieser Technologie in größeren Maßstäben notwendig macht.

Das Verhalten beider Abscheideprozesse in einem Modell abzubilden war die große Herausforderung in dieser Dissertation. Auch wenn die Erstellung eines umfassenden Abscheidemodells aufgrund der Komplexität nicht abgeschlossen werden konnte, bietet die Programmierung der stofflichen, hydraulischen und chemischen Berechnung einen tiefen Einblick in den Prozess. Normalerweise werden für solche Kalkulationen kommerziell erhältliche Simulationsprogramme verwendet, welche meist allerdings als „Black Box“ bedient werden. Ein Ändern diverser Parameter ist ohne besondere Kenntnisse nicht ohne weiteres möglich, was bedeutet, dass man als Bediener auf die Datenbasis angewiesen ist, welche im Programm hinterlegt ist. Mittlerweile ist es zwar möglich, selbst gemessene Daten in die vorhandene Datenbank einzupflegen, aber auch in Bezug auf Apparatetypen ist man oft limitiert. Sprühwäschersimulationen sind meist nicht möglich, wodurch erst wieder auf selbst geschriebene Programme zurückgegriffen werden muss.

## 10 Literaturverzeichnis

- Amundsen, T. G., Øi, L. E., Eimer, D. A., 2009: Density and Viscosity of Monoethanolamine + Water + Carbon Dioxide from (25 to 80) °C. *J. Chem. Eng. Data*, 54 (11), pp 3096–3100.
- APEC Energy Working Group, 2012: Building capacity for CO<sub>2</sub> capture and storage in the ABEC region.
- Aronu, U.E., Gondal, S., Hessen, E.T., Haug-Warberg, T., Hartono, A., Hoff, K.A., Svendsen, H.F., 2011: Solubility of CO<sub>2</sub> in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120°C and model representation using the extended UNIQUAC framework. *Chem. Eng. Sci.* 66, 6393-6406.
- Austgen, D. M., Rochelle, G. T., Peng, X., Chen, C. C., 1989: Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 7, 1060–1073.
- Baumann, C., 2007: Untersuchungen zum Einfluss der Hydraulik auf den Stoffaustausch bei der SO<sub>2</sub>-Chemisorption in einem Versuchswäscher. Diplomarbeit an der Montanuniversität Leoben.
- Billet, R., Schultes, M., 1999: Prediction of Mass Transfer Columns with Dumped and Arranged Packings: Updated Summary of the Calculation Method of Billet and Schultes. *Chem. Eng. Res. and Des.*, 77, 6, 498-504.
- Chemical Rubber Company (CRC), 1984: CRC Handbook of Chemistry and Physics. Weast, Robert C., editor. 65th edition. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida. USA.
- Cook, J., Oreskes, N., Doran, P. T., Anderegg, W. R. L., Verheggen, B., Maibach, E. W., Carlton, J. S., Lewandowsky, S., Skuce, A. G., Green, S. A., Nuccitelli, D., Jacobs, P., Richardson, M., Winkler, B., Painting, R., Rice, K. 2016: Consensus on consensus: a synthesis of consensus estimates on human-caused global warming. *Environmental Research Letters* Vol. 11 No. 4.
- Crane Company, 1988: Flow of fluids through valves, fittings, and pipe. Technical Paper No. 410. P A-5.
- Davis, J., Rochelle, G., 2009: Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions. *Energy Procedia*, Volume 1, Issue 1, 327-333.
- Dean, J. A., 1999: Lange's Handbook of Chemistry, 15<sup>th</sup> edition. McGraw-Hill, Inc.
- EWP, Australian Government: Department of Industry, Innovation and Science, 2015: Energy White Paper 2015.
- European Energy Exchange (EEX): <https://www.eex.com/de/> (01.06.2016).
- Fellner, T., 2014: Abscheidung von CO<sub>2</sub> in einem Sprühturm mit Monoethanolamin. Bachelorarbeit an der Montanuniversität Leoben.

- Global CCS Institute, 2014: The Global Status of CCS: 2014, Summary Report. Melbourne, Australia.
- Global CCS Institute, 2015: The Global Status of CCS: 2015, Summary Report. Melbourne, Australia.
- Guildner, L. A., Guildner, D. P., Johns, F. E., 1976: Vapor pressure of water at its triple point. J. Res. Natl. Bur. Stand., 80A, 505-521.
- Hatcher, N. A., Weiland, R. H., 2010: Acid Gas Loading Error Analysis: Is The Analysis Full of Error Or Is There Error in The Analysis? presented at the 2009 Brimstone-STS Sulphur Symposium.
- Hilliard, M. D., 2008: A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas. Ph.D. thesis, The University of Texas at Austin.
- Horn, K., 2001: Untersuchung eines mathematischen Modells zur Rauchgasentschwefelung. Diplomarbeit an der Karl-Franzens-Universität Graz.
- IEA, 2015: World Energy Outlook 2015, OECD Publishing, Paris.
- IEA, 2016: Energy Technology Perspectives 2016, OECD Publishing, Paris.
- IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- IPCC, 2014: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland.
- IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland.
- Jakobsen, J. P., Krane, J., Svendsen, H. F., 2005: Liquid-Phase Composition Determination in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Alkanolamine Systems: An NMR Study. Ind. Eng. Chem. Res., 44, 26, 9894-9903.
- Jou, F.-Y., Mather, A. E., Otto, F. D., 1995: Solubility of CO<sub>2</sub> in a 30 Mass Percent Monoethanolamine Solution. Canadian Journal of Chemical Engineering 73, 1, 140-147.
- Kennedy, E. V., Perry, C. T., Halloran, P. R., Iglesias-Prieto, R., Schönberg, C. H. L., Wisshak, M., Form, A. U., Carricart-Ganivet, J. P., Fine, M., Mumby, P. J., 2013: Avoiding Coral Reef Functional Collapse Requires Local and Global Action. Current Biology, Volume 23, Issue 10, 912-918.
- Kinger, G., Koller, M., Posch, S., Gronald, G., 2013: Comparison of different CO<sub>2</sub> absorption liquids in a highly sophisticated test facility. Vortrag PowerGen 2013.

- Koch-Glitsch: [http://www.koch-glitsch.com/masstransfer/pages/packed\\_tower\\_internals.aspx](http://www.koch-glitsch.com/masstransfer/pages/packed_tower_internals.aspx) (01.06.2016).
- Koller, M., Wappel, D., Trofaier, N., Gronald, G., 2011: Test Results of CO<sub>2</sub> Spray Scrubbing with Monoethanolamine. *Energy Procedia* 4, 1777-1782.
- Koller, M., Posch, S., 2011: Aufbau und Betrieb einer CO<sub>2</sub> Abscheideanlage. Minisymposium TU Graz.
- Kraume, M., 2012: Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Le Quéré, C., Peters, G. P., Andres, R. J., Andrew, R. M., Boden, T. A., Ciais, P., Friedlingstein, P., Houghton, R. A., Marland, G., Moriarty, R., Sitch, S., Tans, P., Arneeth, A., Arvanitis, A., Bakker, D. C. E., Bopp, L., Canadell, J. G., Chini, L. P., Doney, S. C., Harper, A., Harris, I., House, J. I., Jain, A. K., Jones, S. D., Kato, E., Keeling, R. F., Klein Goldewijk, K., Körtzinger, A., Koven, C., Lefèvre, N., Maignan, F., Omar, A., Ono, T., Park, G.-H., Pfeil, B., Poulter, B., Raupach, M. R., Regnier, P., Rödenbeck, C., Saito, S., Schwinger, J., Segschneider, J., Stocker, B. D., Takahashi, T., Tilbrook, B., van Heuven, S., Viovy, N., Wanninkhof, R., Wiltshire, A., Zaehle, S., 2014: Global carbon budget. *Earth Syst. Sci. Data*, 6, 235-263.
- Liu, Y., Zhang, L., Watanasiri, S., 1999: Representing Vapor-Liquid Equilibrium for an Aqueous MEA-CO<sub>2</sub> System Using the Electrolyte Nonrandom-Two-Liquid Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2080-2090.
- Mathworks: [https://de.mathworks.com/?s\\_tid=gn\\_logo](https://de.mathworks.com/?s_tid=gn_logo) (01.06.2016).
- Mangalapally, H.P., Notz, R., Hoch, S., Asprion, N., Sieder, G., Garcia, H., Hasse, H., 2009: Pilot plant experimental studies of post-combustion CO<sub>2</sub> capture by reactive absorption with MEA and new solvents. *Energy Procedia*, 2009, 963-970.
- Michalski, J. A., 1997: Aerodynamic Characteristics of FGD Spray Towers. *Chem. Eng. Technol.* 20, 1997, 108-117.
- MIT, Massachusetts Institute of Technology: [https://sequestration.mit.edu/tools/projects/vattenfall\\_oxyfuel.html](https://sequestration.mit.edu/tools/projects/vattenfall_oxyfuel.html) (01.06.2016).
- Munters GmbH: <https://www.munters.com/de/munters/Produkte/mist-eliminators> (01.06.2016).
- Nakashima, Y., Takemura, K., Fujimine, T., Takei, M., Izumi, J., Miura, N., 2012: The high efficiency CO<sub>2</sub> separation using Chemical Looping Combustion and Oxy-Fuel Combustion. Kuala Lumpur, World Gas Conference 2012.
- NOAA/PMEL, 2016: <https://www.pmel.noaa.gov/co2/story/OA+Observations+and+Data> (03.04.2016).

- Penttilä, A., Dell’Era, C., Uusi-Kyyny, P., Alopaeus, V., 2011: The Henry's law constant of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in aqueous binary and ternary amine solutions (MEA, DEA, DIPA, MDEA, and AMP). *Fluid Phase Equilibria* 311, 1, 59–66.
- Posch, S., Haider, M., 2013: Dynamic modeling of CO<sub>2</sub> absorption from coal-fired power plants into an aqueous monoethanolamine solution. *Chem. Eng. Res. and Des.* 91(6), 977-987.
- Posch, S., 2012: Experimental and Numerical Investigations on Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture from Coal-fired Power Plants. Dissertation an der Technischen Universität Wien.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Hochenauer, C., 2014: Pilot plant studies of the CO<sub>2</sub> post-combustion process at the Dürnrrohr power plant. Artikel in *VGB Power Tech* 10, 2014.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Hochenauer, C., 2014: Three years of working experience with different solvents at a realistic post combustion capture pilot plant. *Energy Procedia* 63 (2014), 1578-1584.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Gronald, G., Hochenauer, C., 2014: Pilot plant study of ethylenediamine as a solvent for post combustion carbon dioxide capture and comparison to monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 27, 2014, 1-14.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Hochenauer, C., 2015: PCC-pilot plant tests with aqueous piperazine. 8th Trondheim Conference on Capture, Transport and Storage.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Hochenauer, C., 2016: Pilot plant study of aqueous solution of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol for post combustion carbon dioxide capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 51, 2016, 106-117.
- Rabensteiner, M., 2016: Evaluation of CO<sub>2</sub> absorption solvents for post-combustion capture on the basis of pilot plant studies on hard coal-fired power plants. Dissertation an der Technischen Universität Graz.
- Raschig GmbH: <http://www.raschig.de/Produkte> (01.06.2016).
- Raschig GmbH: Raschig Super-Pak, Product Bulletin 501.
- ROAD: <http://road2020.nl/en/> (01.06.2016).
- Rogelj, J., Luderer, G., Pietzcker, R. C., Kriegler, E., Schaeffer, M., Krey, V., Riahi, K., 2015: Energy system transformations for limiting end-of-century warming to below 1.5 °C. *Nature Climate Change* Band 5, 2015.
- RVTPE GmbH: <http://www.rvtpe.com/kolonneneinbauten> (01.06.2016).
- RWE Power AG: <http://www.rwe.com/web/cms/de/2688/rwe/innovation/kraftwerke/fossil-gefeuerte-kraftwerke/igcc-ccs-kraftwerk> (01.06.2016).
- RWE Power AG, 2008: Das RWE-Algenprojekt in Bergheim-Niederaussem.

- SaskPower: <http://www.saskpower.com/our-power-future/carbon-capture-and-storage/boundary-dam-carbon-capture-project> (01.06.2016)
- Sato, H., Watanabe, K., Sengers, J. M. H., Gallagher, J. S., Hill, P. G., Wagner, W., 1991: Sixteen Thousand Evaluated Experimental Thermodynamic Property Data for Water and Steam. J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, 1023.
- Scottish Carbon Capture & Storage (SCCS): Global CCS Map <http://www.sccs.org.uk/expertise/global-ccs-map> (01.06.2016).
- SES Innovation, LLC: [https://sesinnovation.com/technology/carbon\\_capture/CFG](https://sesinnovation.com/technology/carbon_capture/CFG) (01.06.2016)
- Seyboth, O., Zimmermann, S., Heidel, B., Scheffknecht, G., 2014: Development of a Spray Scrubbing Process for Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture with Amine Based Solvents. Energy Procedia 63, 2014, 1667-1677.
- Shell/Cansolv: <http://www.shell.com/business-customers/global-solutions/gas-processing-licensing/licensed-technologies/shell-cansolv-gas-absorption-solutions/cansolv-so2-co2-integrated-system.html> (01.06.2016).
- Smith, J. B., Schneider, S. H., Oppenheimer, M., Yohe, G. W., Hare, W., Mastrandrea, M. D., Patwardhan, A., Burton, I., Corfee-Morlot, J., Magadza, C. H. D., Füssel, H.-M., Pittcock, A. B., Rahman, A., Suarez, A., van Ypersele, J.-P., 2009: Assessing dangerous climate change through an update of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) "reasons for concern". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America Vol. 106 No. 11.
- Sulzer Chemtech Ltd. Brochure: Structured Packings <http://www.sulzer.com/de/Products-and-Services/Separation-Technology/Structured-Packings/Mellapak-MellapakPlus-Mellapak-Plastic> (01.06.2016).
- Trofaier, N., 2010: Planung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Sprühwäschers zur Kohlendioxiddabscheidung. Diplomarbeit an der Montanuniversität Leoben.
- TU Darmstadt: [https://www.tu-darmstadt.de/vorbeischaue/aktuell/nachrichten\\_1/ccsversuchsanlage.de.jsp](https://www.tu-darmstadt.de/vorbeischaue/aktuell/nachrichten_1/ccsversuchsanlage.de.jsp) (01.06.2016)
- TU Wien: [https://www.vt.tuwien.ac.at/chemical\\_process\\_engineering\\_and\\_energy\\_technology/future\\_energy\\_technology/zero\\_emission\\_technologies/EN](https://www.vt.tuwien.ac.at/chemical_process_engineering_and_energy_technology/future_energy_technology/zero_emission_technologies/EN) (31.08.2017)
- UNFCCC, 2015: Paris Agreement.
- Vázquez, G., Alvarez, E., Navaza, J. M., Romero, E., 1997: Surface Tension of Binary Mixtures of Water + Monoethanolamine and Water + 2-Amino-2-methyl-1-propanol and Tertiary Mixtures of These Amines with Water from 25 °C to 50 °C. Journal of Chemical & Engineering Data 42, 1.
- Wallace, M., Goudarzi, L., Callahan, K., Wallace, R., 2015: A Review of the CO<sub>2</sub> Pipeline Infrastructure in the U.S.. DoE/NETL report.

- Wappel, D., 2011: CO<sub>2</sub>-Abtrennung mit ionischen Flüssigkeiten. Dissertation an der Montanuniversität Leoben.
- Weiland, R. H., Dingman, J. C., Cronin, D. B., 1997: Heat Capacity of Aqueous Monoethanolamine, Diethanolamine, N-Methyldiethanolamine, and N-Methyldiethanolamine-Based Blends with Carbon Dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data* 42, 5, 1004-1006.
- Weiland, R. H., Dingman, J. C., Cronin, D. B., Browning, G. J., 1998: Density and Viscosity of Some Partially Carbonated Aqueous Alkanolamine Solutions and Their Blends. *J. Chem. Eng. Data*, 43, 378-382.
- Zhang, Y., Que, H.L., Chen, C.C., 2011: Thermodynamic modeling for CO<sub>2</sub> absorption in aqueous MEA solution with electrolyte NRTL model, *Fluid Phase Equilib.* 311, 67-75.
- ZEROCO<sub>2</sub>: <http://www.zeroco2.no/introduction/what-is-ccs> (01.06.2016)

# 11 Abbildungsverzeichnis

1-1	„Burning Embers“ Grafik zur Veranschaulichung des 2 °C Ziels .....	3
1-2	restliches globales C-Kontingent 2 °C Ziel.....	4
1-3	Maßnahmenmix zur Erreichung des 2 °C Ziels.....	4
1-4	Darstellung der Vermeidungskosten bei Fehlen unterschiedlicher Technologien.....	5
1-5	Beiträge zum „Radiative Forcing“ .....	7
1-6	schematische Darstellung der Beiträge zum Treibhauseffekts.....	8
1-7	Kumulative Darstellung der bisherigen CO <sub>2</sub> Emissionen seit 1870 .....	9
1-8	Beeinflussung der Arbeitsleistung durch höhere Temperaturen.....	10
1-9	CO <sub>2</sub> Senken der anthropogenen Quellen .....	11
1-10	Versauerung des Meerwassers .....	12
1-11	Biodiversität von Riffischen in Abhängigkeit der CO <sub>2</sub> Konzentration .....	13
1-12	Anzahl der großen CCS Projekte Status 2015.....	15
1-13	Unterscheidung der CCS Projekte nach Speicherungsform.....	15
1-14	Status aller großen CCS Projekte weltweit .....	16
1-15	prognostizierte Anzahl der zukünftigen CCS Projekte.....	17
1-16	aktuelle „Global CCS Map“ .....	18
1-17	„CCS Policy Indicator Map“ .....	20
2-1	Gleichgewichtskurven bei unterschiedlichen MEA Konzentrationen .....	32
2-2	Regellose Füllkörper.....	34
2-3	Strukturierte Packung .....	35
2-4	Gasverteiler .....	37
2-5	Tragroste.....	38
2-6	Sammelböden .....	39
2-7	Niederhalteroste .....	39
2-8	Flüssigkeitsverteiler.....	41
2-9	Tropfenabscheider .....	41
2-10	Übersicht Kolonneneinbauten.....	42
2-11	Arbeitsumgebung Matlab® R2014b.....	43
3-1	Post Combustion Verfahren.....	45
3-2	Oxyfuel Verfahren .....	46
3-3	Pre-cumbustion Verfahren.....	47
3-4	Carbonate Looping Verfahren .....	48
3-5	Chemical Looping Combustion Verfahren .....	49
3-6	Membranverfahren .....	50

3-7	Kryogene CO <sub>2</sub> Abscheidung .....	51
3-8	CO <sub>2</sub> Abscheidung mit Algen .....	51
4-1	CO <sub>2</sub> -Abscheideversuchsanlage Montanuniversität Leoben .....	52
4-2	Sauter-Durchmesser der verwendeten Düse .....	55
4-3	CO <sub>2</sub> Abscheideversuchsanlage in Dünnrohr (CO <sub>2</sub> SEPPL) .....	56
4-4	Druckverlusts- und HETP-Diagramme der eingesetzten Packungen .....	59
5-1	gemessene Dichten MEA und PIP .....	65
5-2	schematische Darstellung des CO <sub>2</sub> Austreibevorgangs .....	67
5-3	Start-pH-Werte aller Proben .....	69
5-4	Titrationkurven der MEA- und PIP-Proben .....	69
5-5	Analyseapparatur zur Bestimmung der CO <sub>2</sub> -Beladung .....	70
5-6	Schematische Darstellung der Abscheidestufen im Sprühwäscher .....	76
5-7	Abhängigkeit der Abscheid kinetik von der CO <sub>2</sub> Beladung .....	77
5-8	CO <sub>2</sub> Konzentration Versuch 1 .....	79
5-9	CO <sub>2</sub> Abscheidegrad Versuch 1 .....	80
5-10	Beladungsverlauf Versuch 1 .....	81
5-11	CO <sub>2</sub> Konzentration Versuch 2 .....	82
5-12	CO <sub>2</sub> Abscheidegrad Versuch 2 .....	83
5-13	Beladungsverlauf Versuch 2 .....	84
5-14	Abhängigkeit L/G Verhältnis zu Reboilerenergiebedarf .....	88
5-15	Variation L/G Verhältnis (Energiebedarf) .....	89
5-16	Variation L/G Verhältnis (Absorber Temperaturprofil) .....	90
5-17	Variation Desorberdruck .....	91
5-18	Variation Abscheiderate .....	93
5-19	Variation CO <sub>2</sub> Gehalt .....	94
5-20	Vergleich Gas- und Kohlebetrieb .....	95
5-21	Variation Packungshöhe .....	97
5-22	Variation Eintrittstemperaturen .....	98
5-23	Variation Eintrittstemperatur gasseitig .....	99
5-24	Variation Eintrittstemperatur gasseitig (Druckverlust Absorber) .....	100
5-25	Variation F-Faktor .....	101
5-26	Variation F-Faktor (Druckverlust Desorber) .....	102
6-1	berechnete Henry Koeffizienten von CO <sub>2</sub> in 30 % MEA Lösung .....	114
6-2	Apparatur zur Wandwasserbestimmung .....	124
6-3	Validierung Sprühwäscher Druckverlust .....	131
7-1	Modellaufbau .....	132

7-2	GUI „Main Sheet“ .....	133
7-3	GUI „Absorber Input Sheet“ .....	134
7-4	GUI „Absorber Fluid Sheet“ .....	136
7-5	GUI „Spray Input Sheet“ .....	137
7-6	GUI „Spray Fluid Sheet“ .....	138
7-7	GUI „Thermodynamic Sheet“ .....	139
7-8	GUI „Phase Equilibrium Sheet“ .....	140
7-9	GUI „Speciation Sheet“ .....	141
8-1	Validierung Gleichgewichtskurve (40 °C).....	143
8-2	Validierung Spezieszusammensetzung (40 °C).....	144
8-3	Validierung Packungswäscher Druckverlust .....	145
8-4	Validierung Sprühwäscher Druckverlust (korrigierte Werte).....	147

## 12 Tabellenverzeichnis

4-1	Sprühwäscher Dimensionen.....	55
4-2	Packungsparameter der Abscheideeinheit .....	59
4-3	Prozessparameter der Abscheideeinheit .....	60
5-1	Einwaagen und Konzentrationen der Proben .....	62
5-2	Übersicht aller Titrationskurven .....	64
5-3	Korrelationsparameter Dichte .....	66
5-4	gemessene Konzentrationen (Titrationskurven).....	66
5-5	CO <sub>2</sub> -Beladungsbestimmung (Titrationskurven).....	68
5-6	gemessene Konzentrationen (HCl-Titration).....	72
5-7	gemessene CO <sub>2</sub> -Beladungen (HCl-Titration).....	72
5-8	gemessene CO <sub>2</sub> -Beladung für 30 %ige MEA (BaCl <sub>2</sub> -Methode).....	74
5-9	Übersicht der eingesetzten Medien (Sprühwäscherexperimente) .....	78
5-10	Parameter Variation L/G Verhältnis .....	88
5-11	Parameter Variation Desorberdruck .....	91
5-12	Parameter Variation Abscheiderate .....	92
5-13	Parameter Variation CO <sub>2</sub> Gehalt.....	94
5-14	Parameter Variation Absorberhöhe .....	96
5-15	Parameter Variation Eintrittstemperaturen.....	98
5-16	Parameter Variation F-Faktor .....	101
6-1	Sutherland-Parameter .....	104
6-2	experimentelle Daten Wärmeleitfähigkeit.....	105
6-3	Parameter der erweiterten Antoine Gleichung .....	106
6-4	Literaturdaten Dichte (20 m% MEA) .....	108
6-5	Literaturdaten Dichte (30 m% MEA) .....	108
6-6	Literaturdaten Dichte (40 m% MEA) .....	108
6-7	Weiland Parameter.....	109
6-8	Literaturdaten Oberflächenspannung .....	110
6-9	Literaturdaten spezifische Wärmekapazität .....	111
6-10	Parameter Henry Koeffizient (CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O; N <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O; N <sub>2</sub> O/MEA) .....	112
6-11	Parameter Henry Koeffizient (binäre Mischung H <sub>2</sub> O/MEA) .....	113
6-12	Parameter Gleichgewichtskonstanten .....	115

## 13 Liste der Veröffentlichungen

### 13.1 Konferenzen

- Koller, M., Wappel, D., Kinger, G., Trofaier, N., Gronald, G., 2010: Novel absorption solvents and spray scrubbing for CO<sub>2</sub>-capture. Proceedings of PowerGen Europe 2010.
- Koller, M., 2011: AE&E's contribution to a low carbon future. Internationale Kundenfachtagung von ANDRITZ Air Pollution Control, 2011.
- Koller, M., Posch, S., 2011: Aufbau und Betrieb einer CO<sub>2</sub> Abscheideanlage. Minisymposium TU Graz, 2011.
- Posch, S., Haider, M., Kinger, G., Koller, M., 2011: Mathematische Modellierung der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus Kraftwerksrauchgasen. Minisymposium TU Graz, 2011.
- Posch, S., Haider, M., Kinger, G., Koller, M., 2011: Erste Ergebnisse der Post-Combustion CO<sub>2</sub>-Abscheideanlage Dürnrohr - CO<sub>2</sub>SEPPL. COORETEC AG2 Konferenz, Frankfurt/Main, DE, 10th October, 2011.
- Kinger, G., Koller, M., Posch, S., Gronald, G., 2013: Comparison of different CO<sub>2</sub> absorption liquids in a highly sophisticated test facility. Proceedings of PowerGen Europe 2013.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Hochenauer, C., 2014: Three years of working experience with different solvents at a realistic post combustion capture pilot plant. Energy Procedia 63 (2014), 1578-1584, 2014.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Hochenauer, C., 2015: PCC-pilot plant tests with aqueous piperazine. 8th Trondheim Conference on Capture, Transport and Storage, 2015.
- Brown, J., Isaenko, A., Myhrvold, T., Jans, G., Wolbers, P., Heesink, B., Kvamsdal, H. M., Haugen, G., Koller, M., Kanniche, M., Al-Azki, A., Sirvent, A. J., Khakharia, P., 2015: High Performance Capture – Evaluating Novel Capture Technologies. 8th Trondheim Conference on Capture, Transport and Storage, 2015.
- Hektor, E. A., Wolbers, P., Middelkamp, J., Kvamsdal, H. M., Haugen, G., Drew, R., Irons, R., Kanniche, M., Julia, A., Koller, M., Khakharia, P., 2017: Assessment and Benchmarking of Post-combustion Technologies developed in the HiPerCap Project. 4th Post Combustion Capture Conference, PCCC4, 2017.

## **13.2 *Journal***

- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Gronald, G., Hochenauer, C., 2014: Pilot plant study of ethylenediamine as a solvent for post combustion carbon dioxide capture and comparison to monoethanolamine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 27, 2014, 1-14.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Gronald, G., Unterberger, S., Hochenauer, C., 2014: Investigation of the suitability for of aqueous sodium glycinate as a solvent for post combustion carbon dioxide capture on the basis of pilot plant studies and screening methods. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 29, 2014, 1-15.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Gronald, G., Hochenauer, C., 2015: Investigation of carbon dioxide capture with aqueous piperazine on a post combustion pilot plant–Part I: Parameter study and emission measurement. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 37, 2015, 471-480.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Gronald, G., Hochenauer, C., 2015: Investigation of carbon dioxide capture with aqueous piperazine on a post combustion pilot plant–Part I: Energetic review of the process. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 39, 2015, 79-90.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Hochenauer, C., 2015: PCC pilot plant study with aqueous potassium glycinate. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 42, 2015, 562-570.
- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Hochenauer, C., 2016: Pilot plant study of aqueous solution of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol for post combustion carbon dioxide capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 51, 2016, 106-117.

## **13.3 *Fachbeiträge***

- Rabensteiner, M., Kinger, G., Koller, M., Hochenauer, C., 2014: Pilot plant studies of the CO<sub>2</sub> post-combustion process at the Dürnröhr power plant. *VGB PowerTech* 10, 2014.